FLUORESZENZMESSUNGEN AM DEHYDRODIANTHRON

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

HELMUT BACH

aus Sindelfingen

1964

77840

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0049

FLUORESZENZMESSUNGEN AM DEHYDRODIANTHRON

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

HELMUT BACH

aus Sindelfingen

1964

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1964

Dekan: Professor Dr. P. Roquette

1. Berichterstatter: Professor Dr. G Kortüm

2. Berichterstatter: Dozent Dr. H. Mauser

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. K o r t ü m

ausgeführt. Ihm sei an dieser Stelle für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung, sowie die Gewährung finanzieller Beihilfen bestens gedankt.

I N H A L T

Seite

Apparativer Teil

1.	Allgemeines zur Fluoreszenz	3
2.0	Lichtelektrische Flimmermethode zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren nach Kortüm und Hess	
0	Allgemeines Meßprinzip	8
1	Anregung der Fluoreszenz	10
2	Fluoreszenzküvette	12
3	Vergleichslicht	13
4	Optisches Gehäuse	24
5	Empfängersystem	32
3.	Messung und Standardisierung von Fluoreszenzspektren	38
4.1	Tieftemperaturküvette	41
2	Heizbare Fluoreszenzküvette	45
5.	Fluoreszenzspektrum des Anthracens	48

1.	Diphenyl	51

Fluoreszenzmessungen am 1.3.6.8.-Tetramethyl-Dehydro-Dianthron 70

1.0	Einfluß von Temperatur und Viskosität auf die Fluoreszenz	70
2.0	Kinetische Messungen	88
3.0	Absorptionsspektren des bestrahlten Dianthrons	107
4.0	Experimentelle Ausführung	118

1. ALLGEMEINES ZUR FLUORESZENZ

Wird von einem Molekül Energie absorbiert, so kehrt es aus dem entstehenden Singulett-Anregungszustand entweder strahlungslos (Konversion) oder unter Lichtemission (Fluoreszenz)[1] wieder in den Grundzustand zurück.

Die Energie kann auf verschiedene Arten zugeführt werden: Absorption von Lichtquanten im sichtbaren und ultravioletten Bereich (Photolumineszenzspektren), freiwerden von chemischer Energie (Chemilumineszenz), anlegen eines elektrischen Feldes (Elektrolumineszenz), strahlungsloser Übergang von Anregungsenergie zwischen verschiedenen Atomen oder Molekülen des Systems (sensibilisierte Fluoreszenz), Elektronenstoß, Röntgenbestrahlung, Beschallung (Sonolumineszenz), mechanisches Reiben (Triboluminescenz), usw.

Uns soll hier nur die Photolumineszenz im sichtbaren und nahen ultravioletten Spektralbereich interessieren.

Das Fluoreszenzlicht ist durch folgende Meßgrößen gekennzeichnet:

1.) Das Spektrum (die spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichtes)
2.) Die Ausbeute (Intensität des Fluoreszenzlichtes, bezogen auf die des Erregungslichtes)
3.) Die Abklingzeit (die Zeit, in der die Fluoreszenz-Intensität nach Beendigung der Anregung auf den e-ten Teil ihres stationären Wertes abgesunken ist)
4.) Der Polarisationsgrad

---

1) Th. Förster, Fluoreszenz organ. Verbindungen (1951)
Th. Förster, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Houben-Weyl 3,2 , 477 (1955)

Im folgenden betrachten wir nur die erste Meßgröße.

Zur Aufnahme eines solchen Fluoreszenzspektrums wird das Fluoreszenzlicht spektral zerlegt und seine Verteilung über die einzelnen Wellenlängenbereiche gemessen.

Dies geschah früher mit Hilfe eines Spektrographen. Auf der photographischen Platte des Spektrographen[1] entsteht dann ein Schwärzungsverlauf, der eine etwaige Struktur des Fluoreszenzspektrums erkennen läßt. Die Schwärzung der Platte wird beim photographischen Verfahren quantitativ mit Hilfe eines geeigneten Densitometers gemessen.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Schwärzungsverlauf nicht ausschließlich durch das Fluoreszenzspektrum selbst, sondern sehr wesentlich auch durch das photographische Material und die Aufnahmebedingungen bestimmt ist.

Die photographische Methode zur Aufnahme von Fluoreszenzspektren ist inzwischen weitgehend durch lichtelektrische Methoden verdrängt worden.

Hierbei verwendet man anstelle der photographischen Platte hauptsächlich die hochempfindlichen Sekundär-Elektronen-Vervielfacher. Dies ist notwendig wegen der relativ schwachen Fluoreszenzintensitäten und der durch die spektrale Zerlegung bedingten Lichtverluste.

In der Fluoreszenzspektroskopie gibt es im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie zum Meßlicht kein Vergleichslicht, da Erregungs- und Fluoreszenzlicht in verschiedenen Spektralbereichen liegen. Dies bedingt, daß man Fluoreszenzspektren meist mit Einstrahl- und nicht mit Doppelstrahlgeräten mißt.

---

1) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie u. Spektrometrie Bd II, 446 (1962)

Da in allen lichtelektrischen Spektralphotometern Monochromator und SEV enthalten sind, können diese mit einfachen Zusatzgeräten auch für die Aufnahme von Fluoreszenzspektren benutzt werden. Über eine derartige Verwendung etwa des Beckmann-Spektralphotometers haben mehrere Autoren berichtet.[1)]

Bei sehr hoher Verstärkung kann man anstelle der Ablesung eines Anzeigegalvanometers auch zur automatischen Registrierung übergehen.[2)]

Zur raschen Wiedergabe von Fluoreszenzspektren hat J. Schön[3)] ein Gerät entwickelt, das die Intensitätskurve des Spektrums unmittelbar auf dem Leuchtschirm einer Braunschen Röhre sichtbar macht.

F.R. Lipsett[4)] eliminiert die spektrale Empfindlichkeit des Empfängers durch einen Kamm, der mit der Wellenlängentrommel des Monochromators synchron bewegt wird.

F.J. Studer[5)] vergleicht die Lumineszenz unmittelbar mit der von einer Wolframlampe emittierten Strahlung, die von einer MgO-Fläche reflektiert wird.

Ein lichtelektrisches Spektralphotometer zur Aufnahme fluoreszierender Pulver in Reflexion haben E. Hengge et al[6)] entwickelt.

Zwei USA-Firmen liefern komplette Spektralfluorometer: Aminco-Bowmann und Farrand, New York.

---

1) R.A. Burdett, L.C. Jones, J.Opt.Soc.Am. 37, 554 (1947)
J.L. Lauer, E.J. Rosenbaum, " " " 41, 450 (1951)
F.B. Huke, R.H. Heidel, V.A. Fassel," 43, 400 (1953)

2) W. Slavin, J.Opt.Soc.Am. 51, 93 (1961)
R.E. Rehwoldt et al., Anal. Chem. 33, 1362 (1961)

3) E. Lippert, Fluoreszenzspektroskopie. Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie 3. Aufl. Bd II,1 305 (1961)

4) F.R. Lipsett, J. Opt. Soc. Am. 49, 673 (1959)

5) F.J. Studer, " " " 37, 288 (1947)
" " " 38, 467 (1948)

6) E. Hengge et al., Chem. Ing. Technik 32, 355 (1960)

Bei Einstrahlverfahren muß man die spektrale Empfindlichkeitsverteilung des Empfängers mit Hilfe von spektralen Strahlungsstandards (Glühlampe, Fluoreszenzstandard) bestimmen und rechnerisch aus den Fluoreszenzspektren eliminieren, um zu den wahren Fluoreszenzspektren zu gelangen. Dieses Verfahren ist jedoch nicht nur umständlich, sondern kann auch leicht zu fehlerhaften Ergebnissen führen, da weder die spektrale noch die absolute Empfindlichkeit des Empfängers, noch die Intensität des Erregungslichtes mit Sicherheit zeitlich konstant sind.

Diese Schwierigkeiten versucht man bei den sog. Doppelstrahlgeräten zu vermeiden.

Anstatt also Fluoreszenz- und Vergleichslicht wie beim Einstrahlgerät "zeitlich nacheinander" zu vergleichen, beobachtet man bei den sog. Doppelstrahlgeräten Fluoreszenz und Vergleichsstrahlung "zeitlich gleichzeitig".

Als Vergleichsstandards verwendet man:

a) Glühlampen (im Sichtbaren)
Hg-Lampen (im UV)

Die Intensität, der als Strahlungsstandard zur Verfügung stehenden Lampen ist normalerweise sehr viel größer, als die Intensität der fluoreszierenden Proben. Die Intensität der Lampe muß daher in geeigneter, vor allem spektral gleichmäßiger Weise, so weit geschwächt werden, daß sie innerhalb der linearen Intensitätsanzeige des Apparates praktisch gleichzeitig mit dem Probenlicht gemessen werden kann.

b) Ausgewählte fluoreszierende Lösungen,
deren Fluoreszenzspektren sehr exakt gemessen wurden.

Die Fluoreszenzspektren der von E. Lippert[1)] angegebenen Vergleichsstandards sind breit, nicht strukturiert, photochemisch stabil und überdecken lückenlos etwa den Bereich

---

1) E. Lippert et al., Z. anal. Chem. 170, 1 (1959)

von 10 000 bis 30 000 cm^{-1}.

Besonders günstig sind hierzu Wechsellichtspektralphotometer (z.B.: Perkin Elmer, Modell 13 U), bei denen der Unterbrecher zur Lichtschwächung auf bequeme Weise in den Strahlengang des Erregungslichtes gebracht werden kann. Bei Verwendung der Vergleichsstandards in dieser Weise kompensieren sich Lampen- und Empfindlichkeitsschwankungen in ähnlicher Weise wie in der Absorptionsspektroskopie.

Man mißt das Verhältnis zweier größenordnungsmäßig gleicher Intensitäten unter den gleichen optischen und elektrischen Bedingungen. Durch das Photometerprinzip wird gleichzeitig eine eventuelle Fluoreszenz geringer Lösungsmittelverunreinigungen oder auftretender Ramanstrahlung[1] desselben eliminiert.

Wegen der mit der Fluoreszenz konkurrierenden strahlungslosen Desaktivierungsprozesse, die zu photochemischen Zersetzungen führen können, sollen die Messungen nur möglichst kurze Zeit benötigen.

Da die Quantenausbeute fast stets kleiner als 1 und der erfaßte Raumwinkel des allseitig emittierten Fluoreszenzlichtes gering, die erfaßte Lichtintensität also klein ist, sind hochempfindliche, rasch registrierende Spektralphotometer, die die Erregung unter etwa 30° und die Mesung unter etwa 0° gestatten, für die Messung von Fluoreszenzspektren besonders geeignet.

---

1) J. Eisenbrand, H. Picher, Z. Elektrochem. 50, 72 (1944)

2. LICHTELEKTRISCHE FLIMMERMETHODE ZUR AUFNAHME VON FLUORESZENZSPEKTREN NACH KORTÜM UND HESS

Die von Kortüm und Hess[1] entwickelte Methode versucht, eventuelle Fehler durch eine Nichtproportionalität zwischen Photostrom und Beleuchtungsstärke des Empfängers, sowie reversible Ermüdungserscheinungen wie auch irreversible Alterungserscheinungen desselben zu eliminieren. Frühere Messungen zeigten, daß solche Fehler durchaus auftreten können.[2]

Im folgenden wird diese Methode verbessert und abgeändert.

2.0 ALLGEMEINES MESSPRINZIP

Bei dieser Anordnung (Abb. 1) wird das Fluoreszenzlicht (Meßstrahlung) mit der Strahlung einer Standard-Glühlampe (Vergleichsstrahlung) verglichen. Dazu zerhackt man die beiden Lichtströme in Lichtimpulse gleicher Frequenz und läßt beide Strahlenbündel abwechselnd auf den Empfänger gelangen. Die Modulation des Lichtes in Impulse bestimmter Frequenz und deren Mischung besorgt ein rotierender, einseitig verspiegelter Sektor, der je nach Phasenlage die Vergleichsstrahlung durchläßt oder absperrt, während er umgekehrt entsprechend die Meßstrahlung absperrt oder durchläßt.

Wenn man die Intensität der Vergleichsstrahlung mittels einer kalibrierten Lichtschwächungsvorrichtung (Extinktionskamm), so ändert, daß das resultierende Differenzsignal verschwindet, so sind die Intensitäten beider Lichtströme gleich. Bei bekannter spektraler Energie-

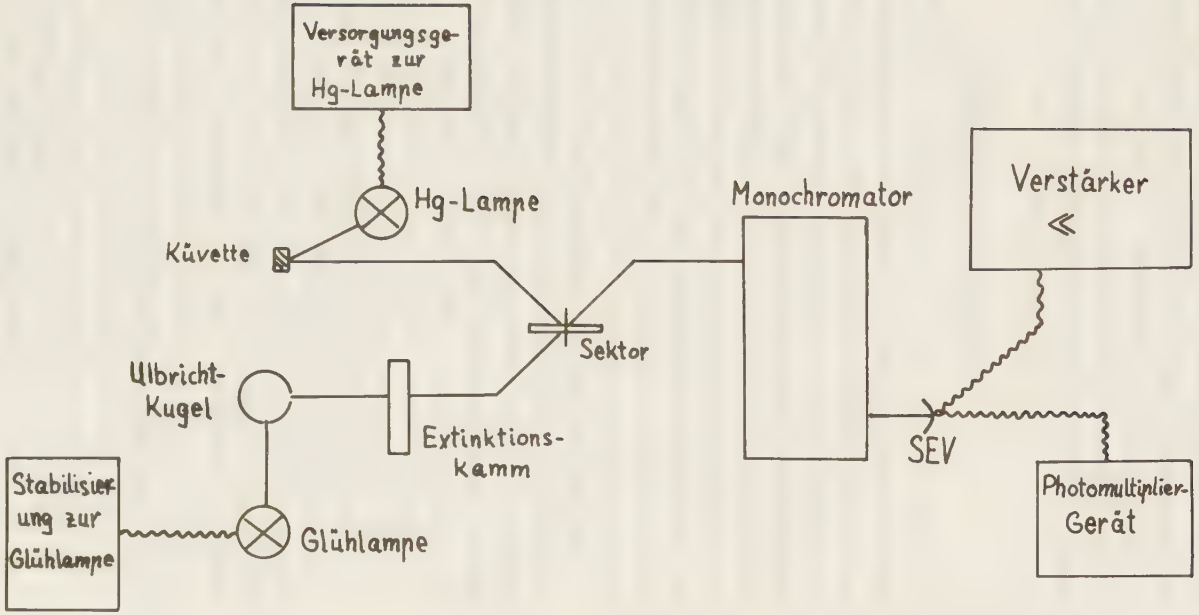
---

1) G. Kortüm, W. Hess, Z. physik. Chem. NF 19, 142 (1959)

2) G. Kortüm, W. Maier, Z. Naturforsch. 8a, 235 (1953)
W. Hermann, " " 12a, 1006 (1957)

Abb. 1

Blockschaltbild



verteilung der Vergleichslichtquelle läßt sich daher aus dem Schwächungsgrad (in Abhängigkeit von der Wellenzahl) das sog. "relative Energiespektrum" des fluoreszierenden Stoffes ermitteln.

Im folgenden sollen die einzelnen Bauteile der Apparatur ausführlich beschrieben werden:

2.1 ANREGUNG DER FLUORESZENZ

a) Lampen

Zur Anregung der Photolumineszenz verwendet man Xenon- oder Quecksilberlampen.

Xenonlampen[1] werden dann verwendet, wenn man — innerhalb gewisser Grenzen — mit beliebig wählbarer Wellenlänge anregen möchte. Die gewünschte Wellenlänge wird dann mit Hilfe eines Monochromators ausgesondert. Nur Xenonlampen erfüllen die Forderung nach einer relativ starken Kontinuumsstrahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich.

Quecksilberlampen sind dann im Gebrauch, wenn zur Aussonderung der Anregungsstrahlung nur Filter verwendet werden. Die intensiven Hg-Linien liefern dann in Verbindung mit geeigneten Filtern ein Anregungslicht hoher Intensität und ausreichender Monochromasie.

Da wir keinen zweiten Monochromator verwenden wollten, benützten wir eine Quecksilberlampe mit Filter.

Es handelt sich hierbei um die Type St 41, die mit Gleichstrom betrieben wird. Dies ist erforderlich, da Wechselstrom betriebene Lampen wegen stroboskopischer Effekte ungeeignet sind. Sie wird auch im Zeiss'schen Fluoreszenzansatz verwendet und hat sich durch lange Lebensdauer und ausreichende zeitliche und räumliche

---

1) P. Schulz, Z. Naturforsch. 2a, 583 (1947)
W. A. Baum, L. Dunkelman, J.Opt.Soc.Am. 40, 782 (1950)
W. T. Anderson, J. Opt. Soc. Am. 41, 385 (1951)

Konstanz des Lichtbogens gut bewährt. Die Lampe besitzt einen möglichst dünnen länglichen Lichtbogen. Es ist überflüssig, eine Quecksilberhöchstdrucklampe (z.B. HBO 200 oder HBO 500) zu verwenden, da diese eine kürzere Lebensdauer, und zeitlich schlechtere Brenner-Konstanz besitzen. Außerdem ist es unnötig, einen punktförmigen Lichtbogen zu benutzen, da auch der Monochromatorspalt langgestreckt ist (ca 1 cm Höhe).

b) Versorgungsgerät zur Hg-Lampe

Es ist notwendig, die Lampe mit einer Gleichspannung ausreichender Konstanz zu versorgen. Da wir sowieso das Netzgerät zum Fluoreszenzansatz ZFM 4 der Firma Carl Zeiss im Institut besaßen, verwendeten wir dieses. Es handelt sich hierbei um einen Gleichrichter mit magnetischem Spannungsgleichhalter. Die Einstellung des Gerätes auf die jeweils vorhandene Netzspannung ermöglicht eine Kontaktbrücke, die nach Abnahme des Gehäuseoberteils sichtbar wird. Außerdem besitzt das Gerät noch einen Stufenschalter, der die Eingangsspannung auf den Wert 220 V einzustellen gestattet. Die Eingangsspannung wird an dem in der Mitte des Gerätes sichtbaren Meßinstrument angezeigt. Sie ist immer möglichst nahe auf den Sollwert 220 V einzustellen, weil der im Gerät eingebaute magnetische Spannungsgleichhalter am besten in der Umgebung von 220 V arbeitet. Die Stufenschaltung formt die Netzspannung so um, daß möglichst der Wert 220 V erreicht wird, und damit Spannungsschwankungen vom Gleichhalter gut ausgeregelt werden können. Nach einer Anlaufzeit von ungefähr 10 min hat die Quecksilberlampe ihre volle Helligkeit erreicht.

Da trotz guter Konstanz der Versorgungsspannung der Lichtbogen noch Intensitätsschwankungen zeigen kann, sind in der Literatur zum Teil Stabilisierungsschaltungen beschrieben, die Intensitätsschwankungen des Lichtbogens automatisch kompensieren.[1)]

---

1) D. Redfield, Rev. Sci. Instr. 32, 557 (1962)
L. Eisenberg et al. " " 33, 1435 (1962)

c) Filter zur Aussonderung der Anregungswellenlänge

Wir verwendeten zur Aussonderung der gewünschten Anregungswellenlänge keinen Monochromator, sondern entsprechende Filter. Diese wurden zwischen Hg-Lampe und Fluoreszenzküvette in den Strahlengang gebracht.

Die Vorrichtung (Filtertasche) zur Aufnahme der Filtergläser wurde so konstruiert, daß sich die Filter mühelos gegeneinander auswechseln lassen.

Anstelle der Filtergläser kann auch mit Hilfe einer geeigneten Halterung ein gewünschtes Flüssigkeitsfilter in den Strahlengang gebracht werden.

Im Laufe der Messungen wurden folgende Filter verwendet:

1.) Zeiss-Monochromatfilter für 313 nm
2.) Schottsches UV-PIL-Interferenzfilter für 366 nm
3.) 1 cm dickes Flüssigkeitsfilter mit Kristallviolettperchlorat und 9.10.-Dibromanthracen für 436 nm.[1)]

Eine ausführliche Beschreibung von Flüssigkeitsfiltern für den ultravioletten Spektralbereich findet sich bei M. Kasha.[2)]

Interferenzfilter gewinnen auch fürs UV immer mehr an Bedeutung.[3)]

2.2 FLUORESZENZKÜVETTE

Zur Messung des Fluoreszenzspektrums bei Raumtemperatur dient eine Glasküvette.

Für niedrigere oder höhere Temperaturen kann anstelle dieser Küvette eine ebenfalls von uns gebaute Tieftemperatur- bzw. Hochtemperaturküvette in den Strahlengang gebracht werden.

Die entsprechenden Haltevorrichtungen sind so konstruiert, daß ein spielend leichtes Auswechseln möglich ist.

---

1) A. Burawoy, A.G. Roach, Nature 181, 762 (1958)
Angew. Chem. 70, 321 (1958)
2) M. Kasha, J. Opt. Soc. Am. 38, 928 (1948)
3) F.A. Korolev et al., Opt. a. Spectr. 9, 341 (1960)

Lichtklappe

Eine Lichtklappe zwischen Hg-Lampe und Küvette gestattet es, den Strahlengang nur während des Meßvorganges freizugeben, so daß die Probe nicht unnötigen Bestrahlungen ausgesetzt ist. Der Verschluß ist vor dem Filter angebracht, so daß auch dieses nicht unnötig erwärmt wird.

2.3 VERGLEICHSLICHT

a) GLÜHLAMPE

Als Bezugsstandard für irgendwelche Strahlung dient die sog. "Schwarze Strahlung" eines Hohlraums, dessen Wände sich auf konstanter Temperatur T befinden (Kirchhoff). Nur für sie ist der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität, Temperatur und Wellenlänge theoretisch genau bekannt.

Da ein solcher Schwarzer Strahler experimentell nur umständlich zu realisieren ist, begnügt man sich in der Praxis zumeist mit Sekundärstrahlern, die mit hinreichender Näherung in dem interessierenden Spektralbereich dieselbe spektrale Energieverteilung besitzen wie ein Schwarzer Strahler (Graustrahler).

Die genaue spektrale Energieverteilung eines solchen Strahlers gibt man mit Hilfe des spektralen Emissionskoeffizienten $e_{\lambda T}$ an. Er ist definiert durch die Gleichung:

$$I_{\lambda T} \cdot d\lambda = e_{\lambda T} \cdot I^{B}_{\lambda T} \cdot d\lambda$$

Worin $I_{\lambda T}$ die Intensität eines Schwarzen Strahlers, $I^{B}_{\lambda T}$ die des untersuchten Strahlers bei der Wellenlänge λ und der Temperatur T ist.

Bei einem idealen Graustrahler ist $e_{\lambda T}$ = const. Bei

einem Schwarzen Strahler ist $e_{\lambda T} = 1$. $e_{\lambda T}$ kann von 0 bis 1 variieren.

In der Praxis dienen vor allem Wolframbandlampen als solche Standardstrahler.

Beim Wolfram liegen über die Strahlungseigenschaften und auch über andere physikalische Eigenschaften zahlreiche Untersuchungen vor.[1)]

Die Intensität der Strahlung eines glühenden Körpers ist in erster Linie durch die Temperatur bestimmt. Neben der Temperatur des glühenden Körpers spielen jedoch auch spezifische Eigenschaften der strahlenden Oberfläche eine erhebliche Rolle. Der Emissionskoeffizient eines Körpers hängt von der Reinheit und Glätte seiner Oberfläche ab. Kleine Vertiefungen in der Oberfläche wirken mehr oder weniger als schwarze Körperchen und erhöhen die Emission. Um diese zusätzliche Schwarze Strahlung bei der Untersuchung der Strahlungseigenschaften zu vermeiden, strebt man nicht nur eine sehr reine, sondern auch eine sehr glatte Oberfläche an.

Es interessieren bei einer solchen Wolframlampe vor allem drei Punkte:

1.) Die zeitliche Konstanz der Strahlung

Wie schon erwähnt, hängt auch beim Wolfram die Strahlung vom Zustand der Oberfläche ab. Um diese in einen genau definierten Zustand zu bringen, wird das Material einige Zeit gealtert, indem es in einer indifferenten Atmosphäre ausgeglüht wird. Hierdurch entsteht eine spiegelglatte Oberfläche, deren Strahlungseigenschaften sich während des Gebrauchs praktisch nicht ändern.

---

1) L.S. Ornstein, Physica 3, 561 (1936)
W.E. Forsythe, J. Opt. Soc. Am. 35, 108 (1945)
B. Hisdal, " " 48, 608 (1958)
R.D. Larrabee, " " 49, 619 (1959)
T.B. Jones, J. Sci. Inst. 40, 101 (1963)

2.) Grad der Übereinstimmung der Strahlungseigenschaften verschiedener Bandlampen

Die gegenseitige Übereinstimmung verschiedener Bandlampen ist unter anderem von Bedeutung, wenn aus der gemessenen Schwarzen Temperatur, die spektrale Intensitätsverteilung berechnet werden soll. Diese Rechnungen enthalten den Emissionskoeffizienten $e_{\lambda T}$, dessen Mittelwert über viele Bandlampen als Funktion der Wellenlänge und der Temperatur T bekannt ist (Abb. 2).[1)]

Auftretende Abweichungen haben zwei Ursachen:

Erstens besteht zwischen den Strahlungseigenschaften verschiedener Wolframoberflächen eine wirkliche Streuung, die — noch vermehrt um zufällige Meßfehler — deutlich ans Licht tritt, wenn eine Anzahl Wolframbänder nach ein und derselben Methode durchgemessen werden.

Zweitens besteht jedoch noch die Möglichkeit, daß der angenommene Mittelwert von $e_{\lambda T}$ sich infolge systematischer Meßfehler vom wirklichen Mittelwert unterscheidet.

Zu den systematischen Fehlern folgendes:
Verschiedene Forscher haben den Emissionskoeffizienten bestimmt und erheblich verschiedene Werte gefunden. Teilweise kann dies an Unterschieden des Meßverfahrens liegen. Daneben können Unterschiede im Reinheitsgrad und in der Vorbehandlung der Wolframoberfläche eine Rolle gespielt haben.

3.) Berechnung der relativen spektralen Energieverteilung

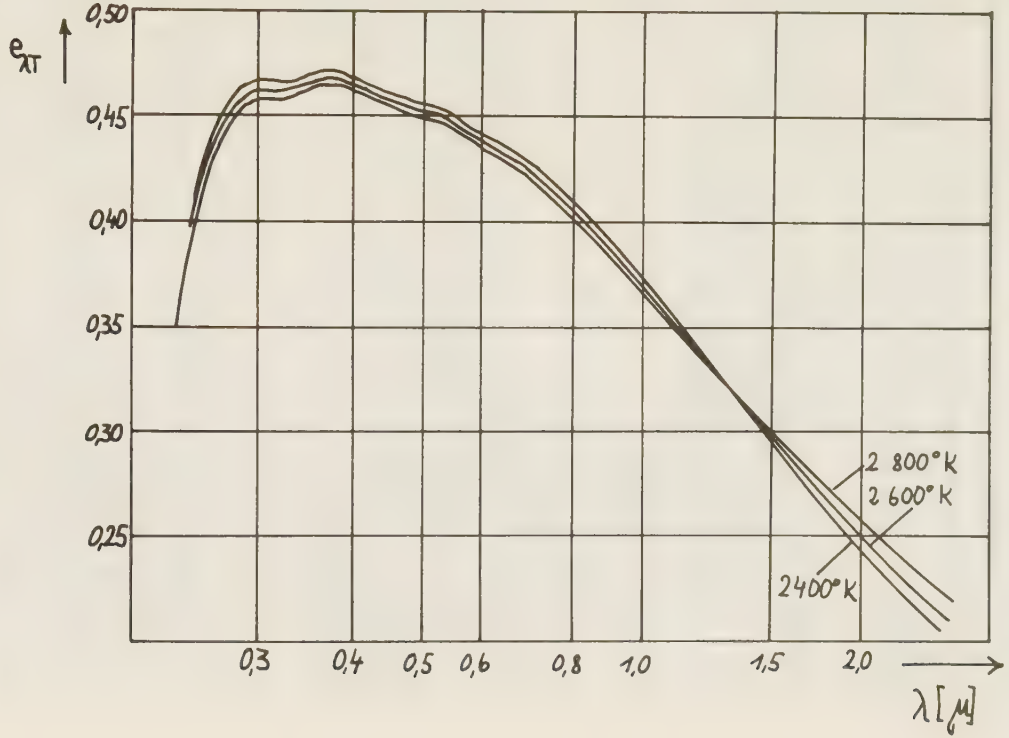
Zur Berechnung der relativen spektralen Energieverteilung muß man die Temperatur des Wolframs kennen. Für diese Temperatur berechnet man die spektrale Energieverteilung eines Schwarzen Strahlers. Sie ist auch in der Literatur[2)]

---

1) J.C. De Vos, Physica 20, 690 (1954)
2) P. Moon, J. Opt. Soc. Am. 38, 291 (1948)

Abb. 2

Spektraler Emissionskoeffizient des Wolframs



bereits tabelliert. Man multipliziert nun die für jede Wellenlänge gefundene Strahlungsenergie mit dem zugehörigen spektralen Emissionskoeffizienten $e_{\lambda T}$ des Wolframs.

Eine Vereinfachung der Rechnung erlaubt — bei Beschränkung auf das sichtbare Spektralgebiet — die Einführung der sog. Farbtemperatur.

Strahlungsmessungen haben nämlich ergeben, daß die relative spektrale Intensitätsverteilung der Wolframstrahlung zwischen 400 bis 700 nm bei jeder Temperatur T_s ungefähr gleich derjenigen eines Schwarzen Körpers bei einer etwas anderen Temperatur T_f ist. T_f nennt man die zu T_s gehörende Farbtemperatur.

Um nun auf diese Weise die spektrale Energieverteilung des Wolframs bei einer bestimmten Temperatur T_s zu erhalten, berechnet man die zu dieser Farbtemperatur gehörige Schwarze Strahlung mit Hilfe der Planckschen Strahlungsformel.

Konstruktion und Ausführung der Bandlampen

Eine geeignete Lampentype ist zum Beispiel die Wolframbandlampe Type W 2 KGV von Philips, Eindhoven.

Es handelt sich hierbei um einen gehörnten Kolben mit angeschmolzenem ebenem Fenster. Das Fenster ist geschliffen, so daß das von der Rückseite des Bandes ausgestrahlte Licht, das durch die Rückwand des Kolbens reflektiert wird, nicht auf das ebene Fenster fällt. Dies kommt der optischen Abbildung zugute und ist auch von Bedeutung, wenn man bei photochemischen Anwendungen das quadratische Entfernungsgesetz anwenden will.

Bei genauen Messungen kann es notwendig sein, die spektrale Intensitätsverteilung der Strahlung des Bandes für die Absorption des Fensters zu korrigieren. Zu diesem Zweck muß man die spektrale Durchlässigkeitskurve des Fensters messen, ehe dieses an den Kolben angeschmolzen wird.

Die Wolframlampen können als Vakuumlampen oder als gasgefüllte Lampen hergestellt werden. Im allgemeinen wird man die gasgefüllte Lampe bevorzugen, weil sie bei gegebener Lebensdauer eine höhere Farbtemperatur zu erreichen erlaubt als die Vakuumlampe. Das Gas wirkt auf die Konstanz der Strahlung nicht nachteilig ein, wenn die Lampe stets in der gleichen Stellung betrieben wird. Wohl aber beeinflußt das Gas die Temperaturverteilung über das Band. Bei Vakuumlampen ist die Temperatur bis auf zufällige Unregelmäßigkeiten durch Schwankungen der Abmessungen und Eigenschaften des Bandes überall dieselbe, außer an den Polen. Bei gasgefüllten Lampen nimmt die Temperatur jedoch infolge der Konvektion des aufsteigenden Gases nach oben etwas zu. Der Temperaturunterschied beträgt bei einem senkrecht stehenden Band von 20 mm Länge und 2 mm Breite etwa 25°.

Da wir im Institut sowieso die Osram-Lampe Wi 40 hatten, verwendeten wir diese. Bei einer Stromaufnahme von 5,26 Amp und einer Spannung von 24,8 V besitzt sie nach den Angaben des Herstellers eine Farbtemperatur von 2 600° K.

Im Sichtbaren liegt bei dieser Farbtemperatur ein steiler Intensitätsanstieg vor (mehr als eine Zehnerpotenz) entsprechend einem Energiemaximum bei ungefähr 1,1 μ. Dies macht sich sehr nachteilig bemerkbar, wenn eine nach größeren Wellenlängen abfallende Bandenflanke gemessen werden soll. Ideal wäre ein flacher Verlauf der Energie über den benützten Spektralbereich. Damit das Maximum in den sichtbaren Bereich fällt, wäre jedoch eine Farbtemperatur von etwa 5 000° K notwendig.

Um das Energiemaximum ins Sichtbare zu verschieben, wurde von manchen Autoren auch versucht, mit entsprechenden Blauglasfiltern die Farbtemperatur zu transponieren. Jedoch reicht die Annäherung für viele Zwecke nicht aus.

So gibt es ein Corning-Glas-Filter, das beispielsweise das Licht einer Strahlungsquelle von 2854° K der eines Schwarzen Strahlers von 6 500° K zwischen 400 bis 700 nm auf 5 % genau annähert.[1)]

Standardlampe fürs UV

Im UV reicht die Intensität von Glühlampen nicht mehr aus. Sehr genau ist die Energieverteilung einer Hg-Lampe von Rößler[2)] vermessen worden (UV-Standard). Sie hat den Nachteil, daß sich dem Kontinuum auch einzelne Linien überlagern. Es handelt sich um eine Quecksilber-Hochdrucklampe aus Quarzglas, die sich durch zeitliche Konstanz und Reproduzierbarkeit auszeichnet.

A. Bauer und P. Schulz[3)] haben einen Xenon-Hochdruckbogen als spektralphotometrischen Standard vorgeschlagen. Als Fluoreszenzstandard käme er von 270 bis 380 nm in Frage. In diesem Bereich läßt sich die Intensitätsverteilung gut durch eine Plancksche Funktion bei geeigneter Temperatur darstellen. Die weitgehende Unabhängigkeit der Verteilungstemperatur von der Belastung ist im Hinblick auf die Anwendung als Standard ein außerordentlicher Vorteil.

b) S T A B I L I S I E R U N G ZUR GLÜHLAMPE

Wie genaue Messungen gezeigt haben, reicht die Spannungskonstanz der Hausbatterie zur Versorgung der Glühlampe nicht aus. Durch Parallelverbraucher im Institut kann die Klemmenspannung zu stark variieren. Wir bauten deshalb eine Stabilisierung, die sich bestens bewährt hat.

---

1) J. Opt. Soc. Am. 51, 467 (1961)

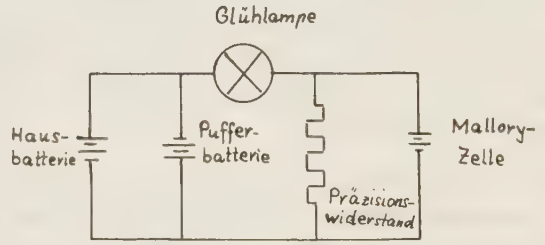
2) F. Rößler, Ann. Physik 426, 1 (1939)
A.S. Coolidge, J. Opt. Soc. Am. 34, 291 (1944)

3) A. Bauer, P. Schulz, Sitzungsber.d.Heidelberger Akademie der Wissenschaften (1956/1957), 428

Prinzip der Stabilisierung (Abb. 3):

Parallel zur Hausbatterie liegt eine Pufferbatterie, die deren Schwankungen ausgleicht. In Reihe zum Verbraucher (Glühlampe) liegt ein Präzisionswiderstand, der den Verbrauch der Glühlampe an die Spannung der Pufferbatterie anpaßt. Um zu gewährleisten, daß am Präzisionswiderstand stets genau derselbe Spannungsabfall liegt, ist an den Enden ein Normalelement angeschlossen (Mallory-Zelle).

Abb. 3



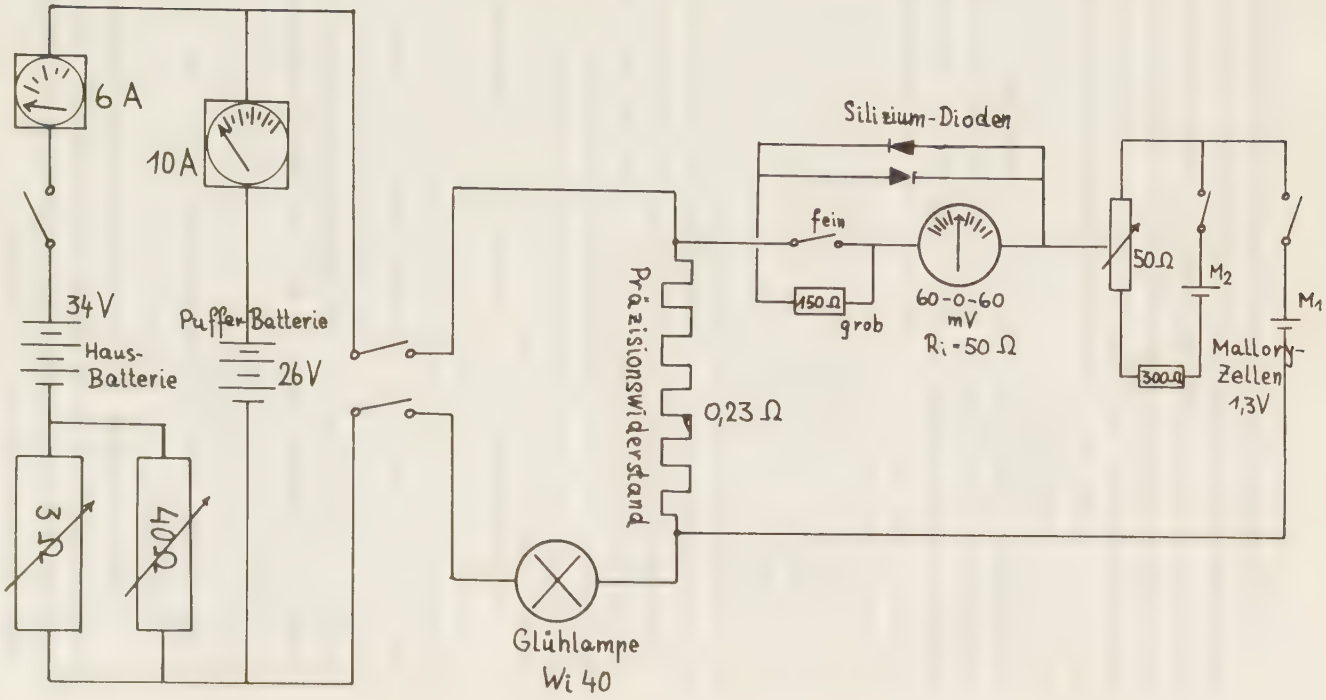
Eingehende Beschreibung der Schaltung (Abb. 4):

Die Spannung der Hausbatterie (34 V) fällt über zwei Parallel-Widerstände auf die Spannung der Pufferbatterie (26 V) ab. Der eine davon hat die Funktion eines Festwiderstandes; durch ihn soll die Hauptmenge des Stromes fließen. Er besitzt nur einen geringen Widerstand. (Der von uns verwendete Schiebewiderstand ist tatsächlich auch veränderlich. $R_{max} = 3\Omega$, $i_{max} = 20$ Amp).

Parallel zu ihm liegt ein Regelwiderstand ($R_{max} = 40\Omega$, $i_{max} = 6$ Amp) durch den nur ein kleiner Teil der Strommenge fließt. Auf diese Weise ist eine viel genauere Feinregulierung der Stromstärke möglich. Der von der Hausbatterie gelieferte Strom kann auf einem Ampèremeter kontrolliert werden. Ein hochampèreiger Schalter gestattet den Strom von der Hausbatterie zur Pufferbatterie zu unterbrechen.

Abb. 4

Stabilisierung zur Vergleichslampe



Als Pufferbatterie dienen 5 hintereinandergeschaltete Autobatterien (Wilhelm Hagen, Hessische Accumulatorenwerke GmbH, Kassel) mit je 6 Volt. Von der letzten Batterie ist nur noch ein Element mit verwendet, um auf den Sollwert von 26 V zu kommen (4 x 6 + 2 Volt). Man kann also mit dieser Anordnung maximal eine Pufferspannung von 30 V einstellen.

Ein Amperemeter gestattet die Strommenge, die die Pufferbatterie zuliefert, zu messen. Es wäre zweckmäßig hierzu ein Nullinstrument zu verwenden, das gestattet, den Strom von oder zur Pufferbatterie zu messen. Da ein solches nicht vorhanden war, verwendeten wir eines, das nur erlaubt, den Strom in einer Richtung zu messen. Es ist so geschaltet, daß es den aus der Batterie herausfließenden Strom anzeigt.

Zweckmäßigerweise regelt man im Betrieb die Widerstände so ein, daß ca 1/10 Amp von der Pufferbatterie mitgeliefert wird. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Pufferbatterie sich zu sehr auflädt und man aus dem waagrechten Teil der Entladekurve herausgerät. Die Pufferbatterie arbeitet in diesem Bereich optimal.

Um den Sollwert der Glühlampe an die Spannung der Pufferbatterie anzupassen, ist ein Präzisionswiderstand in Reihe geschaltet. Er besitzt einen Widerstandswert von $0{,}23\,\Omega$. Sein Temperaturkoeffizient TK beträgt ca $+130 \times 10^{-6}/^{\circ}C$. Es ist dies noch relativ hoch für einen Präzisionswiderstand. Da er jedoch für unsere Zwecke ausreicht und ziemlich billig war, verwendeten wir ihn. Es kommt für unsere Zwecke weniger darauf an, daß der berechnete Sollwert genau erfüllt ist, als darauf, daß der einmal festgelegte Widerstandswert sich im Betrieb sicher nicht ändert.

Die Zuleitungen für den geschilderten Stromkreis müssen ziemlich dick sein, damit sie praktisch widerstandsfrei arbeiten, sonst kann man sich die Verwendung eines Präzisionswiderstandes ersparen.

Um zu gewährleisten, daß am Präzisionswiderstand immer genau derselbe Spannungsabfall liegt, sind in der im Schaltschema angegebenen Weise 2 Mallory-Zellen RM 12 angelegt. Diese haben den Vorteil, daß sie auch eine gelegentliche Stromentnahme vertragen, obwohl sie als Normalelemente fungieren.

Die verwendete Schaltung hat den Vorteil, daß das eine (M_1) praktisch völlig unbelastet ist (Normalelement), während das andere (M_2) im Betrieb einen sehr geringen Strom liefert. An dessen Stelle könnte auch ein Bleiakku verwendet werden.

Das in den Stromkreis eingebaute Millivoltmeter (+60...0..-60 mV) mit Drehspulmeßwerk (Neuberger, Innenwiderstand 50Ω) dient als Nullinstrument. Zwei dazu antiparallel gelegte Siliciumdioden (Eberle Co, Nürnberg), die bei einer Spannung über 200 mV durchschlagen, sichern das Instrument vor Überbelastung. Ein Widerstand von 150 Ω (Grobabgleich), der zum Instrument in Reihe geschaltet ist, kann zum Feinabgleich herausgenommen werden.

Der im Schaltschema rechts vom Präzisionswiderstand liegende Teil der Stabilisierung ist in ein festes Gehäuse eingebaut.

c) U L B R I C H T K U G E L

Das von der Glühlampe austretende Licht besitzt wegen der Glühwendel Struktur. Für unsere Zwecke ist als Vergleichsstrahler jedoch eine homogen ausgeleuchtete Fläche analog zur Vorderfläche der Fluoreszenzküvette erforderlich. Außerdem muß die Intensität der Vergleichslampe den unterschiedlichen Intensitäten der verschiedenen fluoreszierenden Lösungen angepaßt werden und zwar so, daß die der Fluoreszenzküvette äquivalente leuchtende Fläche dabei gleich groß und homogen ausgeleuchtet bleibt.

Diese Schwierigkeiten werden am besten mit Hilfe einer Ulbrichtkugel gelöst. Es ist dies eine hohle Metallkugel, die innen mit MgO bedampft ist. Sie besitzt zwei zueinander rechtwinklig versetzte Öffnungen (Eintritts- und Austrittsöffnung fürs Licht). An der Eintrittsöffnung haben wir eine Photometerblende angebracht, um den Lichtstrom beliebig (auch reproduzierbar) schwächen zu können. Auf diese Weise läßt sich an der Austrittsöffnung jede gewünschte Helligkeit einstellen.

Verschiedene Autoren[1] haben das absolute Reflexionsvermögen von MgO zwischen 240 bis 850 nm gemessen. Das maximale Reflexionsvermögen beobachtet man bei 400 nm. Nach beiden Seiten des Spektrums fällt es leicht ab. Ins UV zu steiler, als gegen längere Wellen. Durch die Vielfachreflexionen innerhalb der Ulbrichtkugel (20 bis 30) summiert sich dieser Effekt. Effektiv wirkt sich dies in einer Erhöhung der Farbtemperatur aus, da der Blauanteil im Spektrum etwas besser reflektiert wird.

Trotz dieser angeführten Abweichungen vom idealen Verhalten ist eine Ulbrichtkugel für diesen Fall wohl noch die zweckmäßigste Lösung.

2.4 OPTISCHES GEHÄUSE

Für die zwischen Lichtquelle und Empfänger eingeschaltete Optik ist der von Hansen eingeführte Lichtleitwert[2] von Bedeutung. Den geringsten Verlust an

---

1) W.E.K.Middleton, C.L.Sanders, J.Opt.Soc.Am. 41, 419 (1951)
F. Benford, G.P. Lloyd, S. Schwarz, " " 38, 445 (1948)
38, 964 (1948)

2) G. Hansen, Optik 1, 227 (1946)
" " " 1, 269 (1946)
" " , Zeiss-Nachr. 4, 8 (1941)
" " , E. Mohr, Spectrochim. Acta 3, 584 (1949)

Strahlungsleistung hat man stets dann, wenn man jede Sammellinse als eine Blende betrachtet, die die vorhergehende Blende auf die nachfolgende Blende abbildet; und zwar in der Weise, daß die Bildgröße immer gerade die Öffnung der Blende ausfüllt (Vollständige Abbildung). Es empfiehlt sich, die nachfolgende Blende immer etwas größer zu dimmensionieren, als theoretisch notwendig wäre, da der Rechnung idealisierte Linsen zugrunde liegen. In diesem Falle wird der in die erste Blende eintretende Strahlungsstrom ohne nennenswerte Verluste (außer durch Absorption und Reflexion) durch das ganze optische System hindurchgeleitet.

Der Lichtleitwert ist für den vorliegenden Fall definiert als:

$$L = \frac{F_1 \cdot F_2}{a^2} \quad [cm^2]$$

F_1 und F_2 ist der Flächeninhalt zweier solcher Blenden, die sich im Abstand a gegenüberstehen.

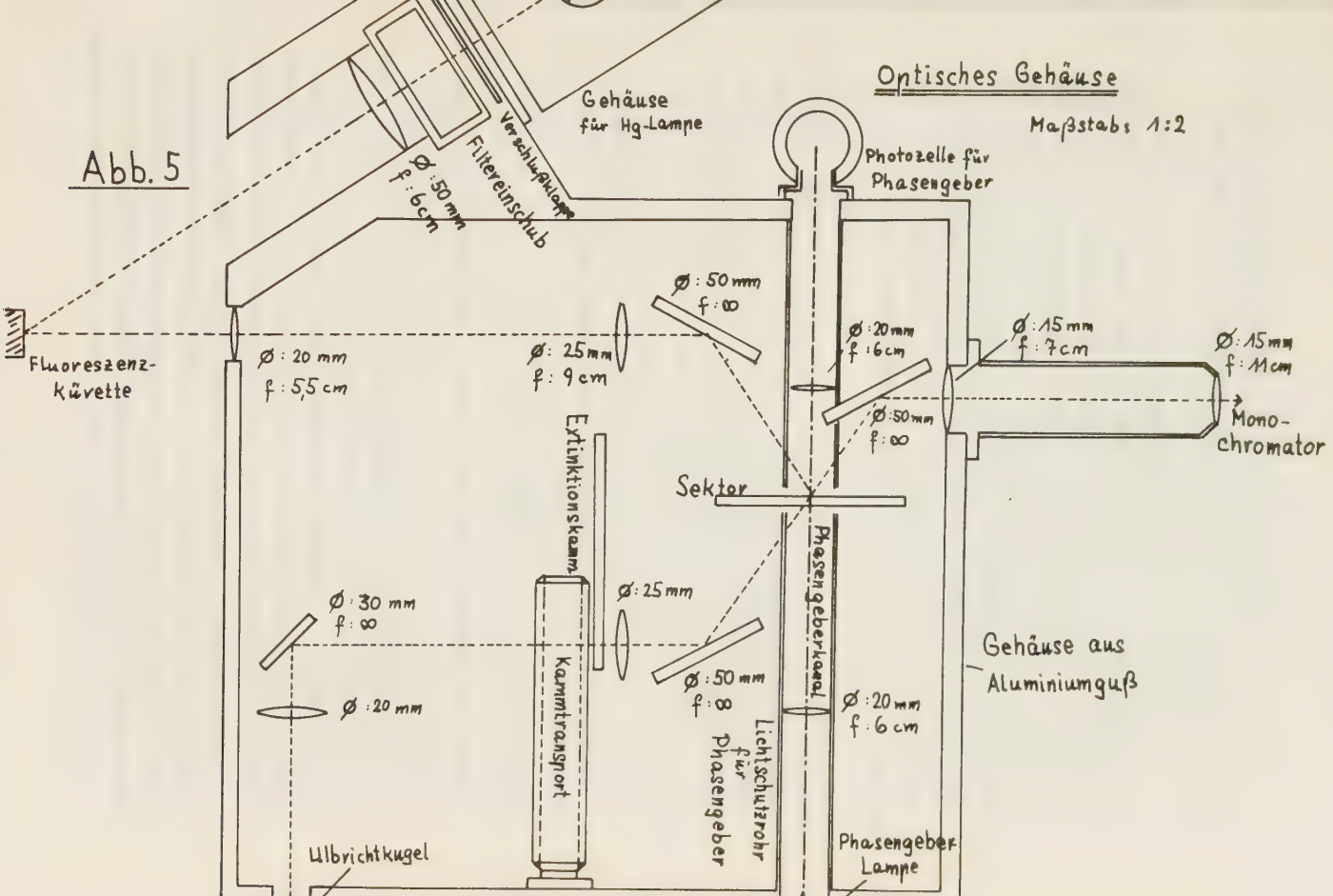
Bei der vorliegenden Anordnung (Abb. 5) ist die Größe von L durch den verwendeten Monochromator vorgegeben. Es wäre vollkommen unnütz, die vorgeschaltete Optik für einen größeren Lichtleitwert auszurichten; umgekehrt würde man sie mit kleinerem L bauen, so wäre der Monochromator nicht optimal ausgenützt.

Eine große Quarzlinse (d = 50 mm) bildet den Lichtbogen der Quecksilberlampe auf die Vorderfläche der Küvette ab.

Diese Vorderfläche der Fluoreszenzküvette ist die abzubildende erste Blende, die dann durch mehrere Linsen und Spiegel und Reflexion am verspiegelten Sektor auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet wird. Es wäre "optisch einwandfreier", den Spalt auf den Sektor abzubilden. Die Abbildung auf die nächste Linse entsprechend der jetzigen Ausführung ist jedoch energetisch günstiger.

Das optische Äquivalent zur Küvetten-Vorderfläche ist die Austrittsöffnung der Ulbrichtkugel. Diese wird in

Abb. 5


Optisches Gehäuse
Maßstab 1:2
Gehäuse für Hg-Lampe
Ø: 50 mm f: 6 cm
Verschlußklappe
Filtereinschub
Photozelle für Phasengeber
Ø: 50 mm f: ∞
Ø: 20 mm f: 6 cm
Ø: 15 mm f: 7 cm
Ø: 15 mm f: 11 cm
Fluoreszenz-Küvette
Ø: 20 mm f: 5,5 cm
Ø: 25 mm f: 9 cm
Ø: 50 mm f: ∞
Mono-chromator
Extinktionskamm
Sektor
Phasengeberkanal
Ø: 30 mm f: ∞
Ø: 25 mm
Ø: 20 mm
Ø: 50 mm f: ∞
Ø: 20 mm f: 6 cm
Gehäuse aus Aluminiumguß
Kammtransport
Lichtschutzrohr für Phasengeber
Ulbrichtkugel
Phasengeber
Lampe

einem optisch parallelen Strahlengang ebenfalls auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Der Vergleichsstrahl wird dazu am Sektor nicht reflektiert, sondern alternierend zum Fluoreszenzlicht durchgelassen.

Die Vergleichslichtquelle soll auf den Empfänger möglichst strukturlos und auf dieselbe Stelle wie das Fluoreszenzlicht abgebildet werden, weil die Photokathode nicht an allen Stellen gleich empfindlich ist. Eine Struktur der Schwächungseinrichtung (Extinktionskamm) soll ebenfalls nicht auf die Photokathode abgebildet werden. Durch sog. "strukturlose Abbildung" kann es nun erreicht werden, sofern nicht mehr als ein strukturgebendes Element im Strahlengang ist, daß auf der Photokathode keine Bildstruktur entsteht. Es muß also entweder die Vergleichslampe strukturlos sein (strukturlose Bandlampe, bzw. Glühlampe mit Wendel + Ulbrichtkugel) oder die Schwächungseinrichtung (Graukeil). In unserem Falle wird der Extinktionskamm strukturlos abgebildet.

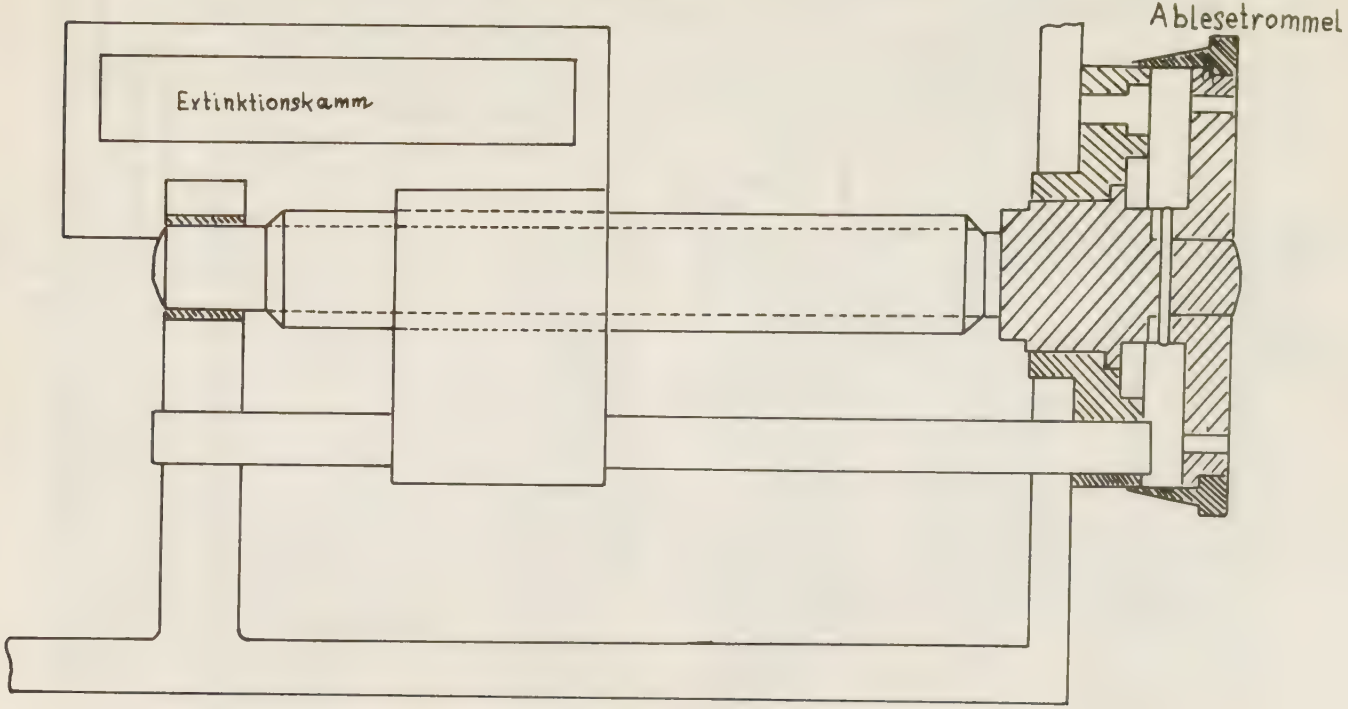
Der Extinktionskamm (Abb. 6) im Vergleichsstrahlengang kann mit Hilfe einer Spindel horizontal verschoben werden. Er muß an der Stelle im Strahlengang angebracht werden, wo das Lichtbündel ungefähr homogen ist. Auf diese Weise ist es möglich den Vergleichslichtstrom reproduzierbar zu schwächen. Wie bei jeder Nullmethode hängt die Linearität der Anzeige nur vom Stellglied — hier dem Extinktionskamm — ab. Ein linearer Verstärker ist nicht erforderlich. Die protzentuale Durchlässigkeit des Extinktionskammes ist der sich ständig ändernde Sollwert oder die Führungsgröße, die Lichtenergie im Vergleichsstrahl die Regelgröße.

An den Enden schwächt der Kamm nicht mehr linear. Dies kommt daher, daß erstens rein geometrisch gesehen es praktisch unmöglich ist, den Kamm hier noch einwandfrei anzufertigen. Zweitens ist es auch rein theoretisch schon unmöglich, da an den Enden Beugungserscheinungen auftreten.

Abb. 6

Kammtransport

Maßstab: 1:1



Solange daher die Intensitäten von Meß- und Vergleichsstrahl größenordnungsmäßig gleich sind, funktioniert die Lichtschwächung einwandfrei.

Die Meßtrommel gestattet eine sehr genaue reproduzierbare Ablesung. Mit Hilfe einer Zähluhr ist auch eine sehr bequeme Digitalablesung möglich.

Die ganze Optik ist in ein stabiles Gehäuse aus Aluminium-Spritzguß eingebaut. Es ist innen schwarz lackiert. Alle Messungen können bei Tageslicht, ohne Verdunklung des Raumes ausgeführt werden.

Synchronmotor

Die Sektorscheibe (Abb. 7) wird von einem Synchronmotor mit biegsamer Welle angetrieben. Die Frequenz der Lichtimpulse beträgt 16 2/3 Hz. Dies ist wegen störender Oberfrequenzen keine besonders günstige Frequenz, da sich der ganze 50 Hz-Netzbrumm hier nachteilig bemerkbar machen kann. Wir benützten diese Frequenz wegen des vorhandenen Synchronmotors.

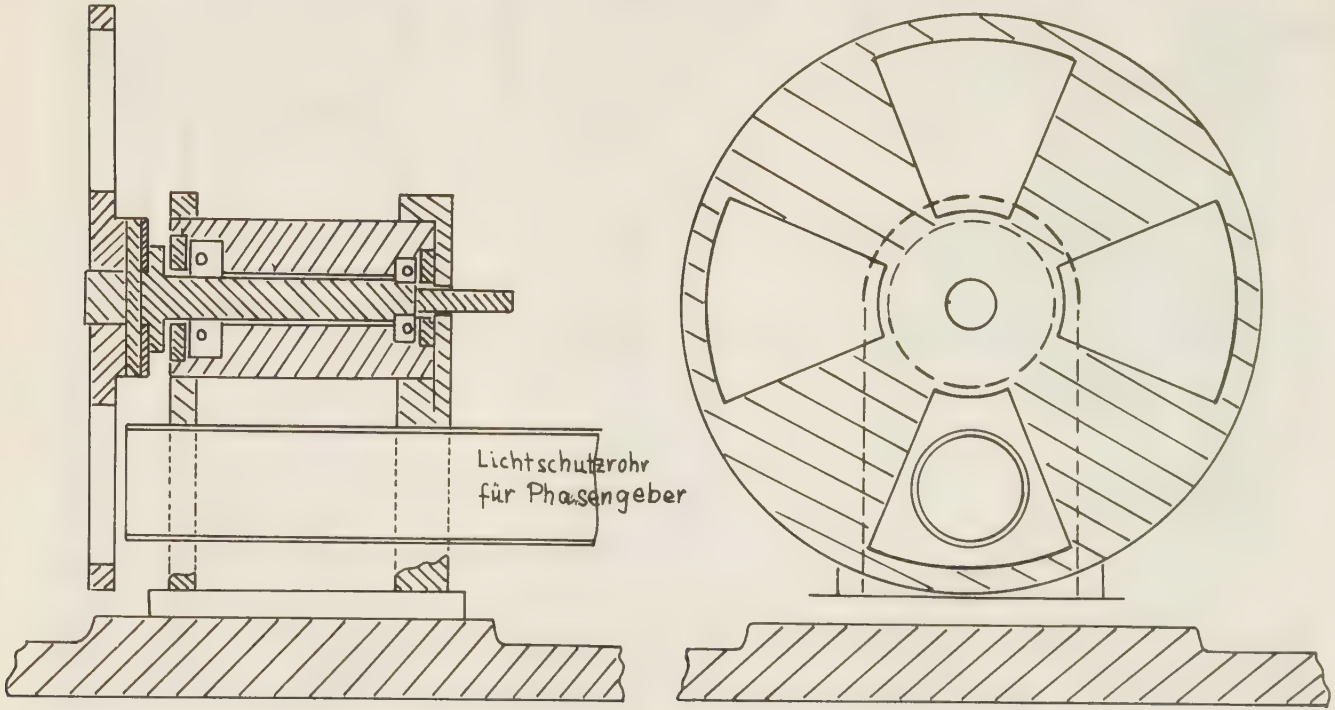
M o n o c h r o m a t o r

Als Monochromator diente uns ein Leiss'scher Doppelmonochromator. Seine wirksame relative Öffnung liegt je nach Prismenstellung zwischen 1:6,4 bis 1:7,2. Vorteilhaft ist sein geringer Streulichtanteil.

Die Wellenlängen-Trommel haben wir mit einer Na- und einer Hg-Spektrallampe geeicht (Abb. 8).

Nachteilig bei dieser verwendeten Type ist für unsere Zwecke, daß sämtliche 3 Spalte getrennt eingestellt werden müssen, d.h. nicht synchronisiert sind. Daher ist eine Spaltänderung während der Messung eines Spektrums ziemlich umständlich. Ein Vorteil dieser Flimmermethode, nämlich beliebige Spaltvariation während der Messung eines Spektrums, kann daher mit dieser Monochromator-Type nicht genügend ausgenützt werden.

Abb. 7 Sektor mit Lagerung



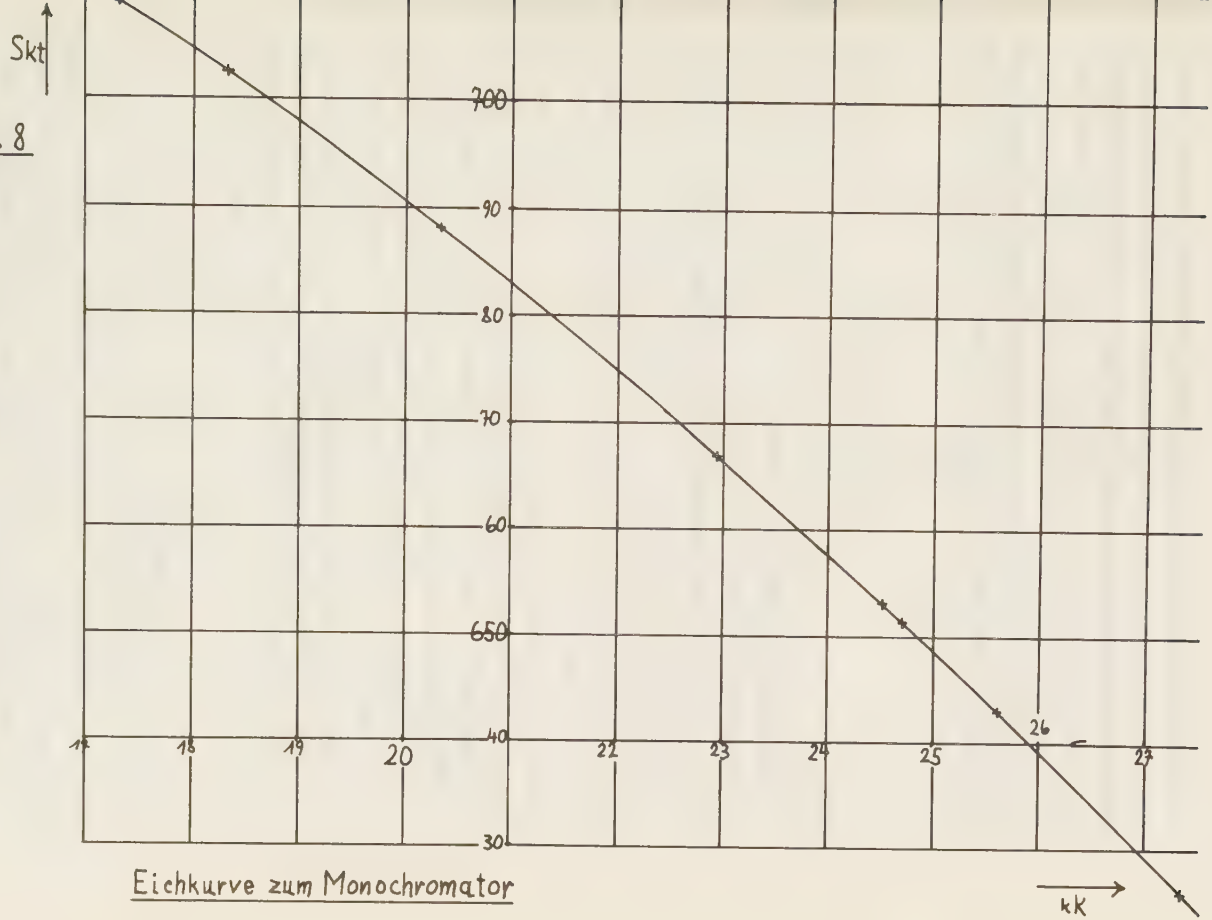


Abb. 8

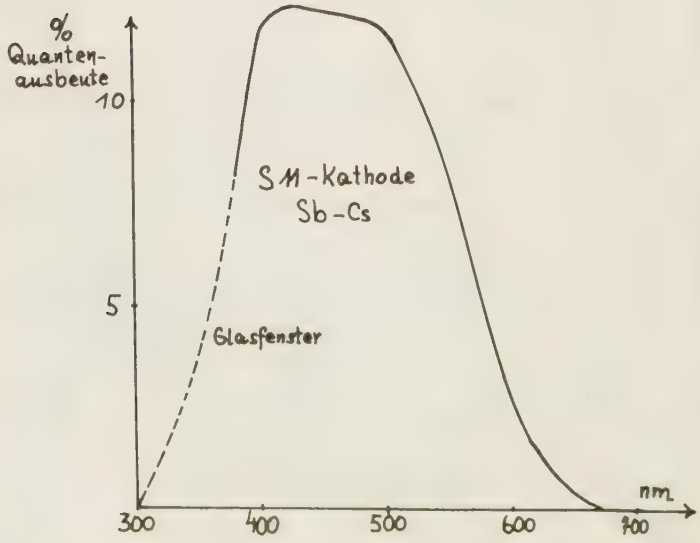
Eichkurve zum Monochromator

Da die Fluoreszenzintensitäten relativ schwach sind, erreicht man praktisch nie das theoretische Auflösungsvermögen des Monochromators. Man muß i. allg. die Spalte so weit öffnen, daß die tatsächliche Auflösung beträchtlich kleiner ist, als das theoretische Auflösungsvermögen. Man bezeichnet diese Arbeitsweise am besten als "energiebegrenzte Auflösung". Sie ist typisch für die Fluoreszenzspektroskopie.

2.5 EMPFÄNGERSYSTEM

a) Photomultiplier

Als Empfänger verwendeten wir einen EMI-Photomultiplier Type 6094 B mit der dazugehörigen Fassung FS 4 und der Mu-Metallabschirmung Mu 3. Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung dieses Multipliers ist die der S 11-Kathode.



Er besitzt eine Stirnkathode (d = 10 mm). Die maximal mögliche Saugspannung liegt bei 2 000 V. Er zeichnet sich durch große Empfindlichkeit bei relativ niedrigem Dunkelstrom aus.

Der Photomultiplier sitzt in einem lichtdichten Gehäuse, das zur genauen Einjustierung, in vertikaler und horizontaler Richtung verschoben werden kann. Durch einen Schieber kann das Gehäuse auch nach vorne lichtdicht gemacht werden.

Spannungsteilereinbausatz

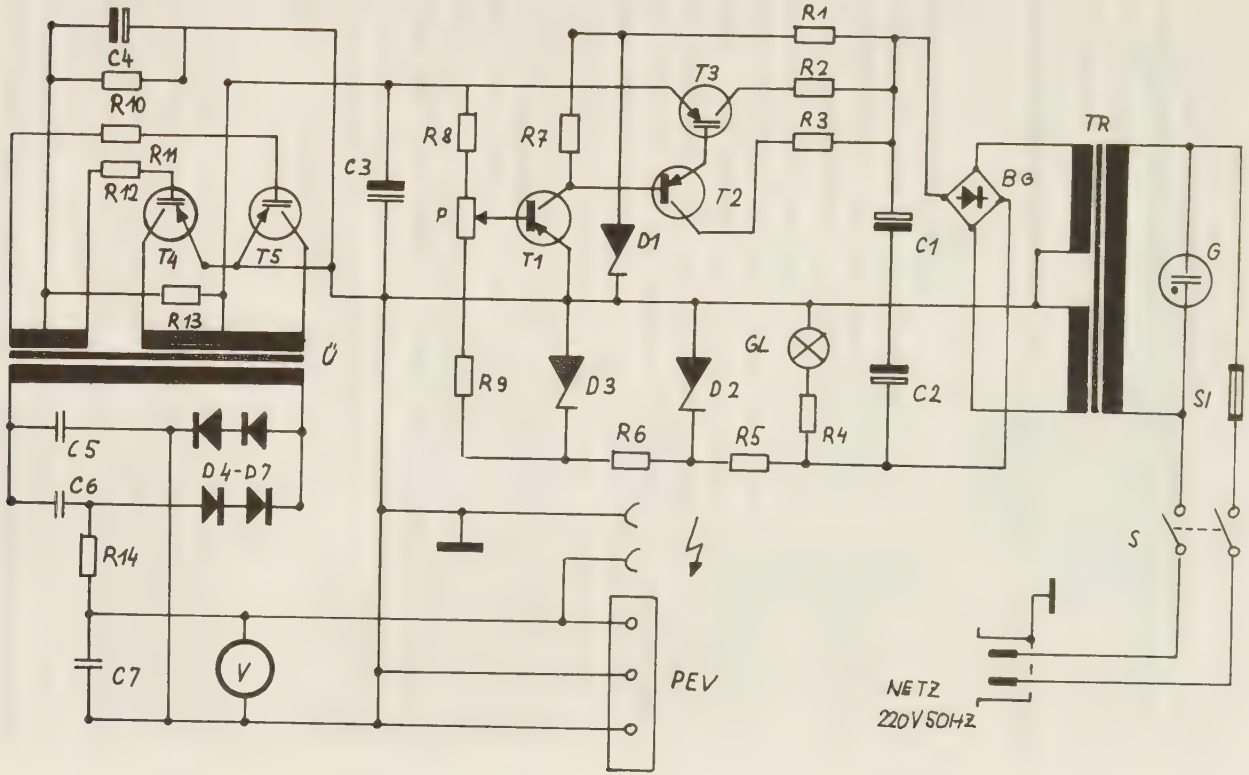
Zuerst verwendeten wir eine selbstgebaute Dynodenschaltung mit einfachen Schichtwiderständen. Anfänglich machten sich bei hohen Saugspannungen Kriechströme störend bemerkbar. Dieser Übelstand konnte allerdings bald beseitigt werden.

Später verwendeten wir den käuflichen Spannungsteilereinbausatz SPA, BN 300/4, der 11 Stufen besitzt. Der Widerstand zwischen Kathode und erster Dynode beträgt 200 kΩ. Die Widerstände zwischen allen anderen folgenden Dynoden 100 kΩ. Von der letzten Dynode aus schaltet man ebenfalls 100 kΩ gegen Erde. Es handelt sich durchgehend um Präzisionsdraht-Widerstände. Die Anode des Multipliers ist mittels einer Koaxbuchse unmittelbar seitlich herausgeführt. Kathode samt Erde ist dazu getrennt am hinteren Ende zugänglich. Das abgeschirmte Kabel mit der Hochspannungszuführung ist mit Hilfe des Tuchelsteckers 3079 mit Schraubverschluß (3-polig) an die Kupplungsdose 3080 des PEV-Netzgerätes angeschlossen.

b) Hochspannungs-Netzgerät für Photoelektronen-Vervielfacher

Da ein Photomultiplier zu seinem Betrieb eine hohe Gleichspannung benötigt, ist es erforderlich durch ein entsprechendes Spannungsversorgungsgerät die Netzspannung hochzutransformieren, gleichzurichten und zu stabilisieren. Bei

Abb. 9 Hochspannungsnetzgerät für Photoelektronenvervielfacher



dem von uns verwendeten Gerät[1] kann die Hochspannung mittels eines Potentiometers kontinuerlich abgegriffen werden (max 1 200 V). Ein Voltmeter an der Stirnseite (dieses geht allerdings nur bis 1 000 V) gestattet die angelegte Saugspannung jederzeit abzulesen, bzw. damit die Empfindlichkeit reproduzierbar zu variieren. Die gelieferte Hochspannung ist ausgezeichnet "geglättet". (Restwelligkeit 0,1<%). Abb. 9 zeigt das Schaltschema.

c) Resonanzverstärker

Der schon früher im Institut vorhandene Resonanzverstärker[1] wurde für die vorliegenden Zwecke teilweise umgebaut.

Da kleine Gleichspannungen nur schwierig verstärkt werden können, arbeitet man mit periodisch unterbrochenem Licht (Wechsellicht-Methode).

Der eine Eingang "verarbeitet" den vom SEV gelieferten Anodenstrom.

Der zweite Eingang wurde so umgeändert, daß er den Anodenstrom der Photozelle des P h a s e n g e b e r s aufnehmen kann. Als Phasengeber wurde früher ein Relais verwendet, das aus einem Blattfederkontakt besteht, der auf einer Nockenwelle schleift; diese ist mit der Sektorachse verbunden. Wir beobachteten eine verhältnismäßig große Störanfälligkeit (Verdrehen der Nockenwelle relativ zum Sektor usw.). Ein weiterer Nachteil des mechanischen Phasengebers bestand darin, daß die Funkenbildung der Blattfeder den Oberwellengehalt sehr stark erhöhte und dadurch den Abgleich verschlechterte.

Aus diesen Gründen bauten wir einen optischen Phasengeber, der seither ausgezeichnet arbeitet. Als Lichtquelle dient dazu die Niedervolt-Mikroskopierlampe von Zeiss (6 V, 15 Watt) mit Klarglaskondensor und Filter KG 3 (1 mm dick)

---

1) Für den Bau dieser Geräte sind wir H. Wenking, Göttingen, zu großem Dank verpflichtet.

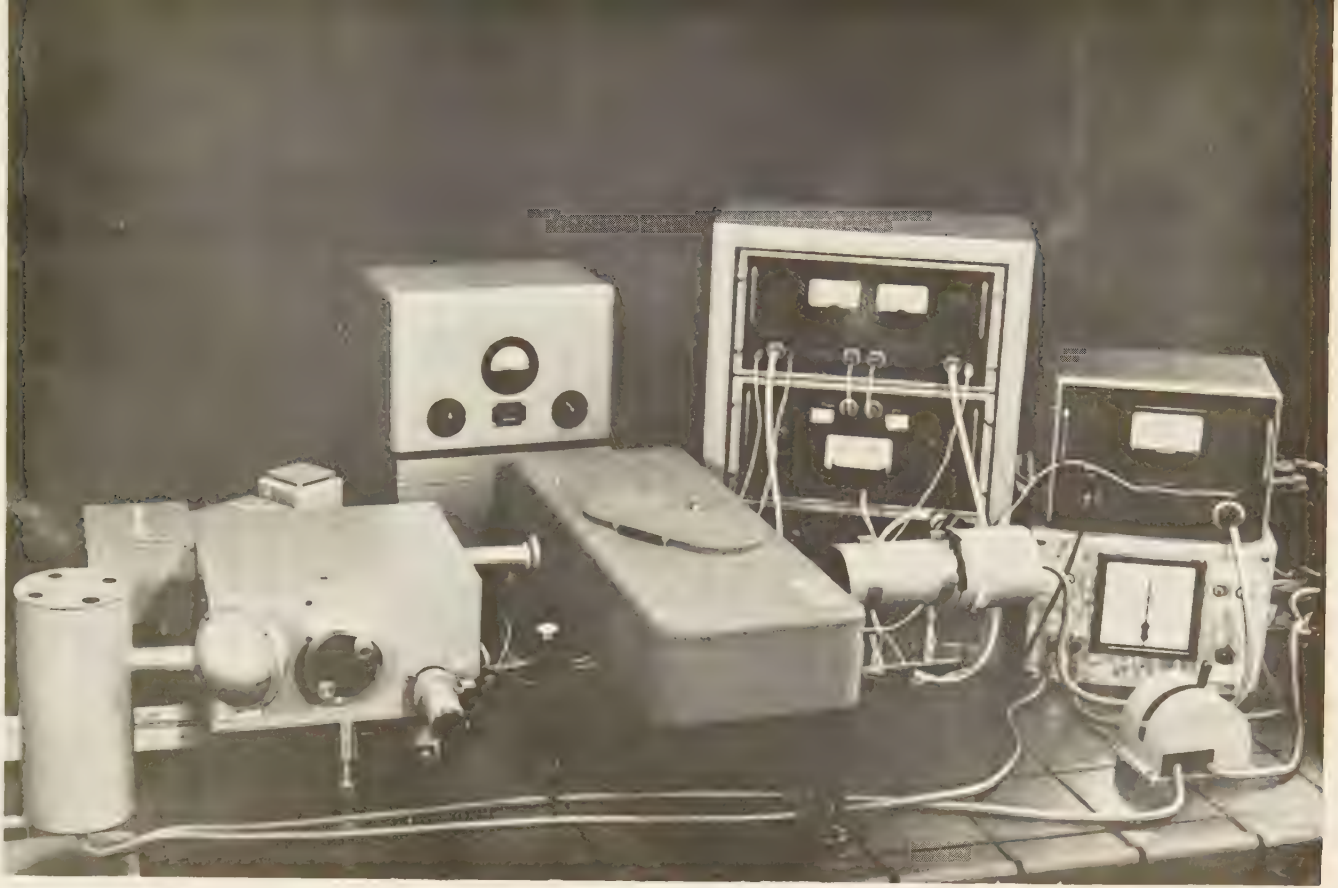
als Wärmeschutz der Photozelle. Es fließt bereits ein ausreichender Photostrom, wenn die Blende an der Lampe fast ganz zugedreht ist und die Lampe mit nur 4 V betrieben wird. Ein Ampèremeter am Verstärker gestattet die Intensität so einzuregulieren, daß ein optimaler Photostrom fließt.

Die Blendenöffnung wird durch zwei Linsen auf die Photozelle abgebildet. Das Lichtbündel wird periodisch durch den Sektor zerhackt und auf diese Weise moduliert.

Als Empfänger dient die blauempfindliche Photozelle MC 100 BV von Zeiss-Ikon. Sie arbeitet bei einer Betriebsspannung von 70 V. Der höchstzulässige Photostrom beträgt 2 Mikro-Amp. Der Anodenstrom der Photozelle ist nun mit der Frequenz des Sektors moduliert und dient nach Verstärkung zur Phasensteuerung.

Die Anodenzuführung zwischen Photozelle und Verstärker, bzw. SEV und Verstärker besteht aus einem abgeschirmtem Styroflex HF-Kabel.

Die nächste Seite zeigt ein Gesamtbild der gebauten Apparatur.



3. MESSUNG UND STANDARDISIERUNG VON FLUORESZENZSPEKTREN

Die Schwierigkeit der richtigen Wiedergabe von Fluoreszenzspektren geht schon aus den zahlreichen Publikationen über dieses Thema hervor.[1)]

Fluoreszenzspektren sind das Ergebnis quantenhafter Emissionsprozesse. Es ist deshalb zweckmäßig, Fluoreszenzspektren als quantenproportionale Funktion $q(\tilde{\nu})$ der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ darzustellen.

Vergleicht man mit Hilfe spektroskopischer Intensitätsmessungen die Fluoreszenzintensitäten verschiedener Proben (absolute Intensitätsmessungen), so ist dies im allg. mit wesentlich geringerer Genauigkeit möglich, als die Messung der "relativen spektralen Quantenverteilung." Da die in der Literatur angegebenen "sog. absoluten Intensitätsskalen" häufig Apparatefunktionen sind, sollten vergleichende spektroskopische Intensitätsmessungen eigentlich stets an der gleichen Apparatur unter peinlicher Konstanthaltung aller Meßbedingungen gemacht werden.

Wir wollen uns im folgenden nur für die relative spektrale Quantenverteilung interessieren; das Maximum also stets einfach gleich 100 bzw. 1 setzen.

Das Fluoreszenzspektrum rechnet man sich aus folgender Gleichung aus:

$$q(\tilde{\nu}) = B(\tilde{\nu}) \frac{I_\nu}{I_{max}}$$

I_ν ist der mit dem Fluoreszenzspektralgerät gemessene Intensitätswert bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. I_{max} ist der im Maximum gemessene Wert, also sozusagen der Normierungsfaktor.
$B(\tilde{\nu})$ ist je nach Meßmethodik verschieden:

---

1) E. Lippert et al., Z. anal. Chem. 170, 1 (1959)
W.H. Melhuish, J. Phys. Chem. 64, 162 (1960)
C.A. Parker, W.T. Rees, Analyst 85, 587 (1960)

1.) BEI EINSTRAHLGERÄTEN

$$B(\tilde{\nu}) = f(\tilde{\nu})$$

$f(\tilde{\nu})$ ist der Korrekturfaktor für die variable spektrale Apparateempfindlichkeit bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Er setzt sich zusammen aus der variierenden spektralen Photomultiplier-Empfindlichkeit und aus der wellenlängenabhängigen Dispersion und Durchlässigkeit der Optik.

2.) DOPPELSTRAHLGERÄTE

a) Bei Standardfluoreszenzlösungen: $B(\tilde{\nu}) = q_o(\tilde{\nu})$

$q_o(\tilde{\nu})$ ist der Intensitätswert des Fluoreszenzstandards bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

b) Bei Glühlampen: $B(\tilde{\nu}) = Q(\tilde{\nu})$

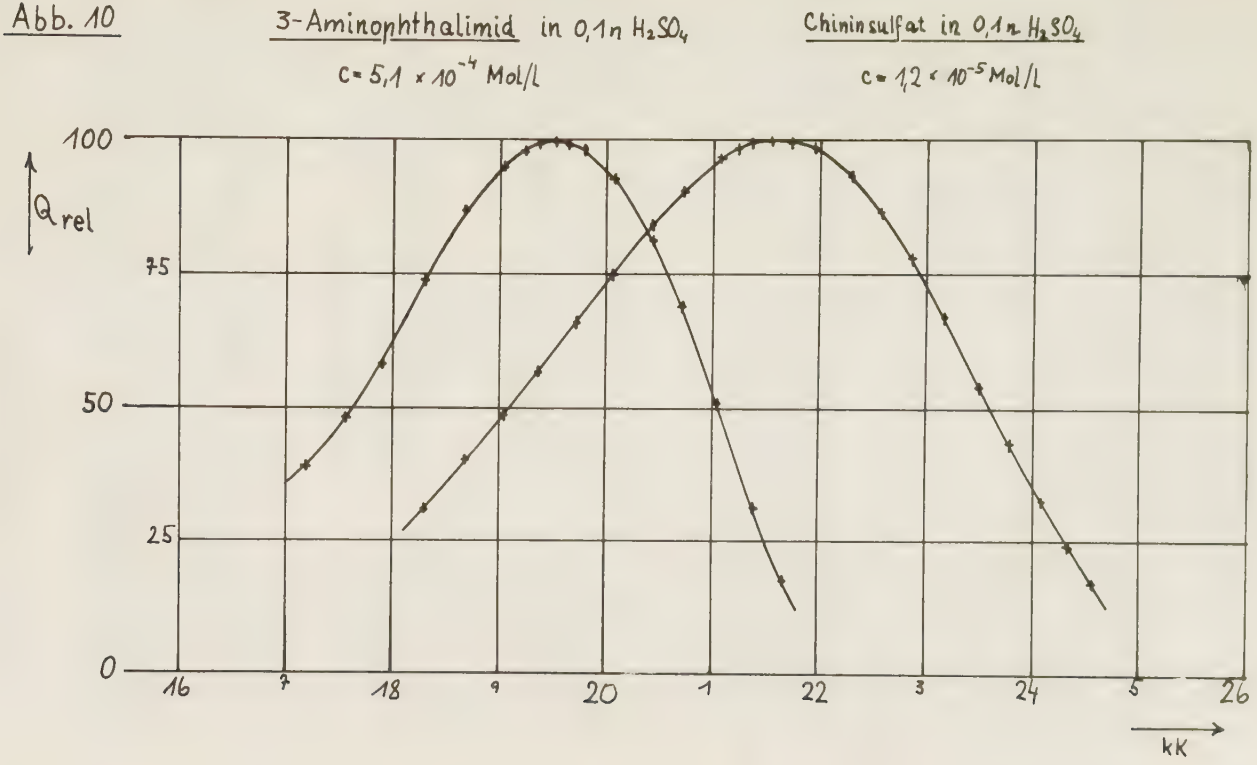
$Q(\tilde{\nu})$ ist der Intensitätswert der Lampe bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$.

Bei unserem Gerät liegt Fall 2 b) vor. $Q(\tilde{\nu})$ der Lampe wird entweder aus der Planckschen Verteilung entnommen oder genauer mit Hilfe des spektralen Emissionskoeffizienten des Wolframs berechnet.

$I_{\tilde{\nu}}$ ist in diesem Falle identisch mit der protzentualen Durchlässigkeit des Extinktionskammes.

Um unser Gerät zu testen, haben wir zwei der von E. Lippert angegebenen Standardlösungen (Abb. 10) gemessen, nämlich Chininsulfat und 3-Aminophthalimid. Sie stimmen zufriedenstellend mit den von E. Lippert angegebenen Werten überein.

Abb. 10


3-Aminophthalimid in 0,1n H_2SO_4
$c = 5{,}1 \times 10^{-4}$ Mol/l
Chininsulfat in 0,1n H_2SO_4
$c = 1{,}2 \times 10^{-5}$ Mol/l
100
Q_{rel}
75
50
25
0
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
kK

4.1 TIEFTEMPERATURKUVETTE

Zur Messung der Fluoreszenzspektren bei tiefen Temperaturen haben wir eine Metallküvette[1] mit Quarzfenstern gebaut (Abb. 11/12). Diese hat gegenüber gewöhnlichen Glasküvetten den Vorteil der besseren Wärmeübertragung.

Der Innenraum (⌀ = 25 mm, Tiefe 10 mm) zur Aufnahme der fluoreszierenden Lösung (5 ml) ist in einen Messingblock (50 x 50 x 55 mm) gebohrt. Wir haben Messing statt Kupfer verwendet, da dieses angenehmer zu bearbeiten ist. Das Quarzglasfenster (⌀ = 35 mm, 2 mm dick) wird mittels eines Gewinderinges mit Außengewinde angepreßt. Dazwischen befindet sich zur Abdichtung auf beiden Seiten der Quarzscheibe ein 0,5 mm dicker Teflonring.

Der Küvettenraum ist galvanisch vergoldet.[2] Es kommt die Lösung also nur mit Gold, Quarzglas und Teflon in Berührung. Man kann daher die meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmittel verwenden.

Um die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes zu vermindern, wird das Erregerlicht frontal unter einem Winkel von 30° eingestrahlt.

Der ganze Messingblock befindet sich in einem würfelförmigen Kasten (80 x 80 x 70 mm) aus 2 mm starkem Messingblech. In den Hohlraum zwischen Metallblock und der Blechwand kann man flüssigen Stickstoff einleiten. Diesen drückt man mit Hilfe getrockneter Preßluft aus dem Vorratsgefäß in den Verdampferraum. Durch entsprechendes Dosieren konnte auf diese Weise mit sehr gutem Erfolg jede beliebige Temperatur zwischen -196° C und Zimmertemperatur auf $\pm 1^{\circ}$ eingestellt werden.

---

1) E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, Spectrochim. Acta 15, 378 (1959)

F.J. Smith, J.K. Smith, S.P. Mc Glynn, Rev. Scient. Instr. 33, 1367 (1962)

2) Für die freundliche Ausführung dieser Arbeit sind wir der WMF Geislingen zu Dank verpflichtet.

Tieftemperatur-Küvette

Seitenansicht

Maßstab: 1:1

Abb. 11

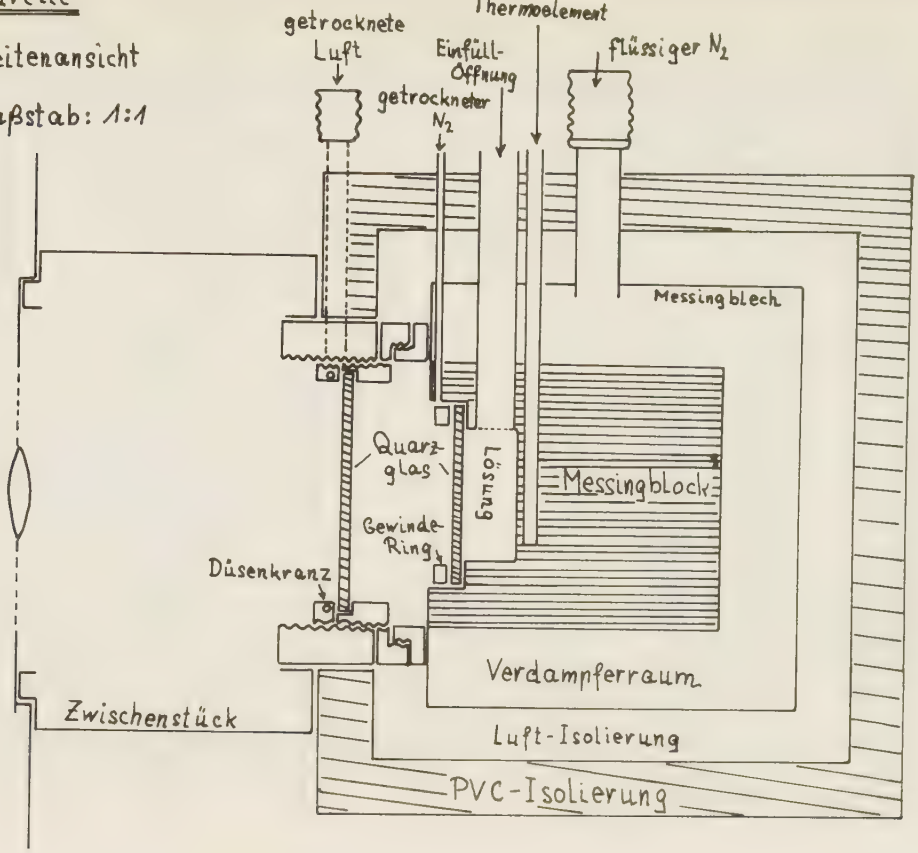
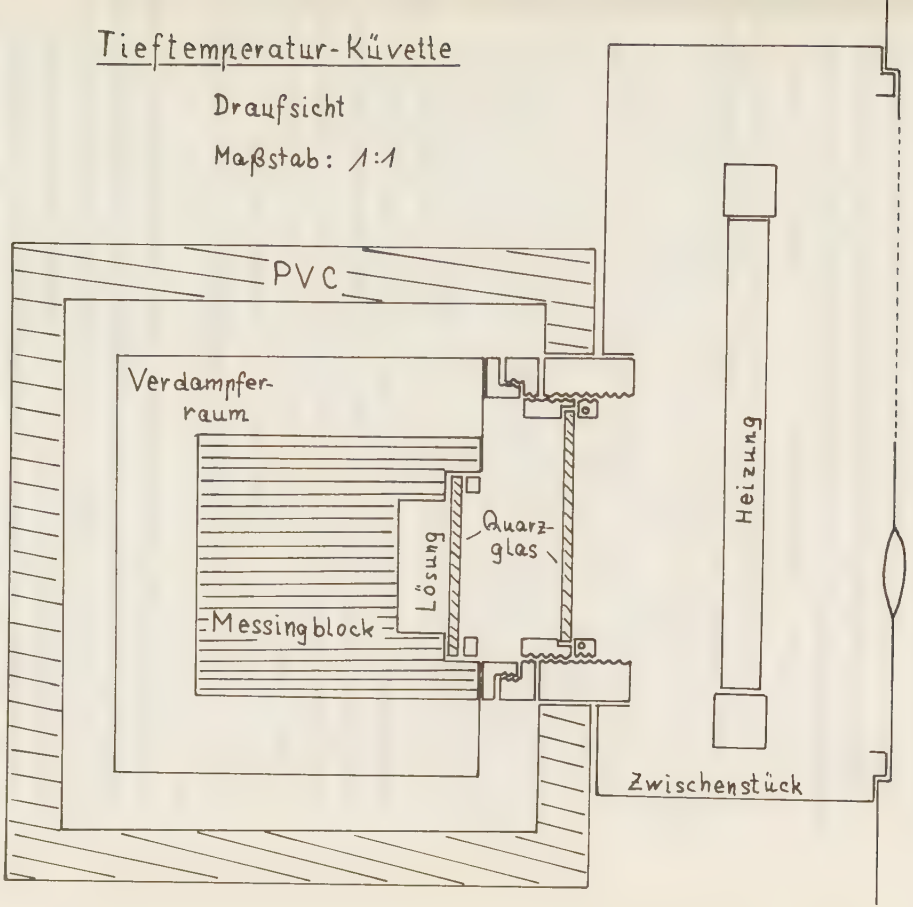


Abb. 12

Tieftemperatur-Küvette

Draufsicht

Maßstab: 1:1



Die Temperatur in der Lösung wird mit Hilfe eines Thermoelementes (Cu-Konstantan oder Fe-Konst.) gemessen. Dieses steckt in einer vertikalten Bohrung im Messingblock oder taucht durch den Einfüllstutzen (Ø = 8 mm) direkt in die Lösung ein. Das Einfüllrohr wird mit einem Teflonstopfen, der eine seitliche Kerbe zum Durchstecken des Thermoelementes besitzt, verschlossen.

Als Spannungsmesser zum Thermoelement verwendeten wir ein Lichtmarkenmillivoltmeter (AEG) mit umschaltbarem Vorwiderstand für die Bereiche 1, 5, 20, 100, 500 mV.

Zur Wärmeisolierung befindet sich der Metallkasten in einem 1 cm dicken PVC-Gehäuse.

An der Vorderseite ist ein runder Ring aus Kunststoff (Akulon) zur Aufnahme der äußeren Scheibe (Ø = 45 mm). Wegen der frontalen Anregung unter 30° ist diese Scheibe exzentrisch versetzt gegenüber der inneren Quarzscheibe. Es wurde damit erreicht, daß auch die vordere Scheibe samt Fassung und entsprechendem Haltering rund gemacht werden kann. Dies hat sich bei der Küvette sehr bewährt. Das Fenster kann dadurch zum Reinigen und dgl. leicht herausgeschraubt werden. Trotzdem ist durch die Verschraubung der Raum zwischen den beiden Scheiben einwandfrei dicht. Es ist überflüssig irgendwelche Ritzen noch mit Vaseline abzudichten.

In diesen Zwischenraum kann gegen Beschlagen der innerer Scheibe getrockneter Stickstoff eingeleitet werden. Dieser wird getrocknet, indem man ihn durch eine Glasspirale, die in flüssigen Stickstoff eintaucht, durchleitet. Da der Zwischenraum praktisch vollkommen dicht ist, reicht ein äußerst schwacher N_2-Strom. Es wurde beispielsweise bei einer Küvettentemperatur von -150° C der N_2-Strom völlig abgestellt. Während der darauffolgenden 1/2 stündigen Beobachtung trat kein Beschlagen ein.

Der Gewindering, der die vordere Scheibe von vorne anpreßt, ist innen hohl und mit einem feinen Düsenkranz zum Beblasen der vorderen Scheibe mit getrockneter Preßluft, versehen.

Die Preßluft aus der Institutsleitung wird hierzu durch ein 1 m langes Trockenrohr mit Silicagel und einen Trockenturm mit Calciumchlorid geleitet. Anschließend wird sie in einem 90 cm langen Messingrohr mit Metallspänen (zur Vergrößerung der Oberfläche), das eine Heizwicklung besitzt, angewärmt. Auf diese Weise bleibt auch die vordere Scheibe einwandfrei sauber.

Zwischen eigentlicher Optik und Küvette befindet sich ein Zwischenstück aus Metall. Es besitzt auf dem Boden ein 10 cm langes Tonrohr mit Heizwicklung (Heizleistung 8 Watt). Auf diese Weise wird sicher vermieden, daß die vordere Linse sich eventuell noch mit abkühlt und beschlägt. Außerdem hat dieses Zwischenstück den Vorteil, daß zwischen Vorderfenster der Küvette und Linse ein abgeschlossener Raum entsteht, in dem sich nur trockene Luft befindet. Ferner dient es als Lichtschutz, so daß auch mit der Tieftemperaturküvette ohne Verdunklung des Raumes gemessen werden kann.

Die Küvette stellt eine einfache, sehr zuverlässige, auch mechanisch sehr sauber gearbeitete Konstruktion dar.

4.2 HEIZBARE FLUORESZENZKÜVETTE

Prinzipiell ist es auch möglich mit Hilfe der Tieftemperaturküvette bei höheren Temperaturen zu messen, indem man Warmluft durchleitet. Es ist jedoch zweckmäßiger, einfach elekrisch zu heizen. Wir haben zu diesem Zweck eine Küvette für höhere Temperaturen gebaut (Abb. 13/14).

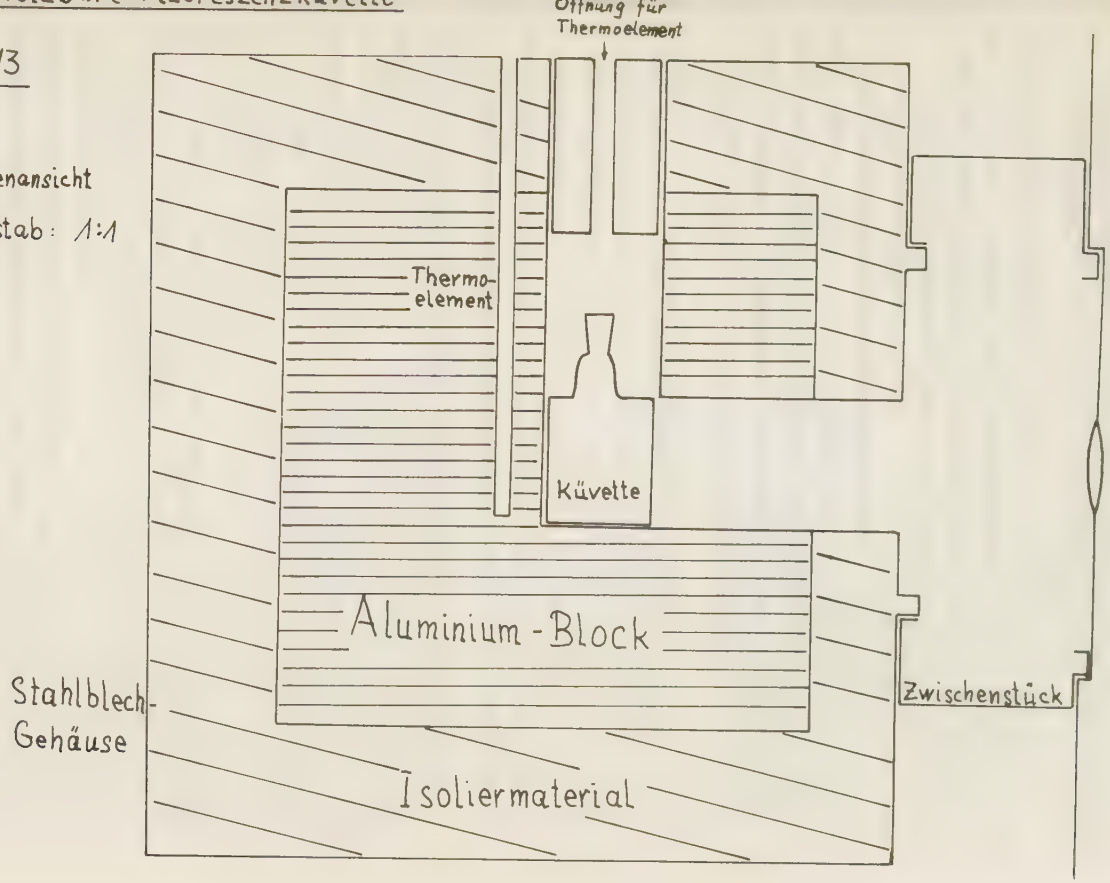
In einem Aluminium-Block (100 x 100 x 100 mm) ist ein Hohlraum zur Aufnahme der Glasküvette ausgefräst. Der Alu-Block sitzt in einem Stahlblech-Gehäuse (150 x 150x 145 mm), isoliert durch eine 20 - 30 mm dicke Glaswolle-Schicht.

Der Alu-Block wird durch 4 Heizstäbe geheizt. Ohne Vorwiderstand fließt bei einer Netzspannung von 220 V ca 1 Amp.

Abb. 13

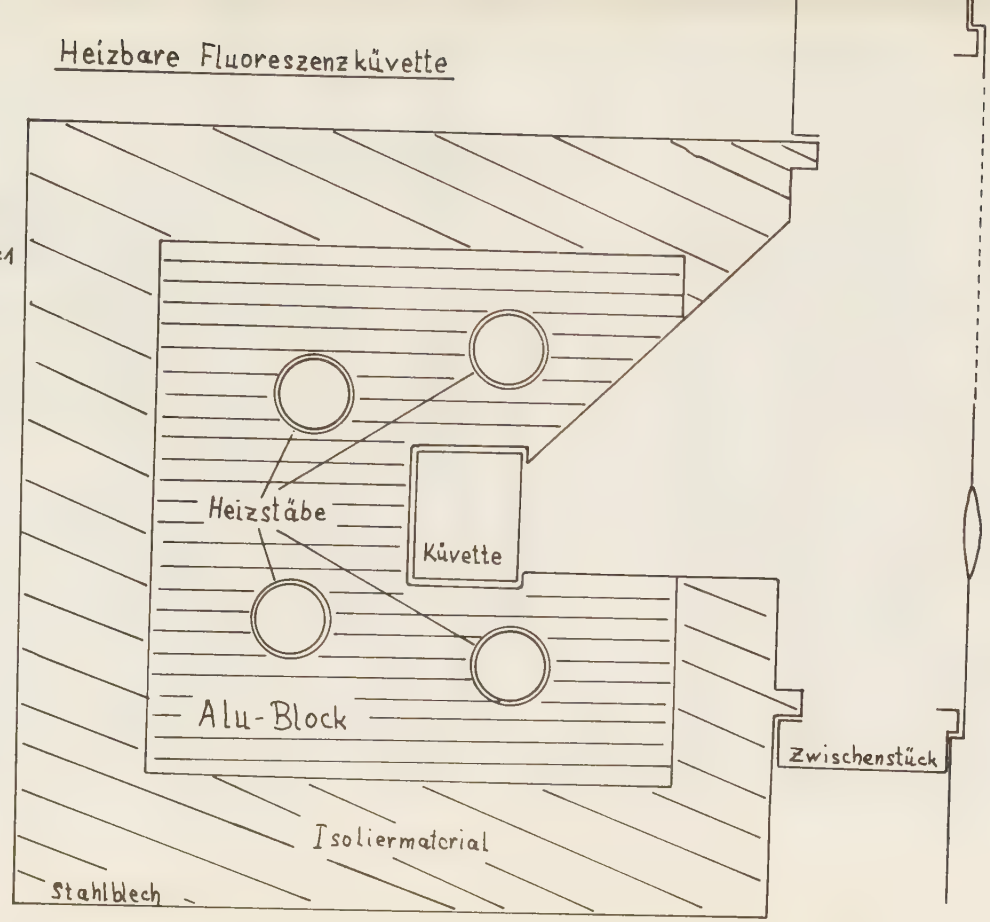
Seitenansicht

Maßstab: 1:1



Heizbare Fluoreszenzküvette

Abb. 14



Mit Hilfe eines Schiebetrafos lassen sich auch schwache Ströme sehr gut einregulieren, so daß eine sehr gute Temperaturkonstanz erzielt wurde.

Der Abschlußdeckel des Küvettenhohlraumes nach oben trägt eine Bohrung, so daß ein Thermoelement unmittelbar in die Lösung eingeführt werden kann. Eine Vertikalbohrung führt direkt in den Alu-Block, so daß auch auf diese Weise die Temperatur gemessen werden kann.

Die Küvette arbeitete bisher vollkommen störungsfrei und ist einfach in der Handhabung.

5. FLUORESZENZSPEKTRUM DES ANTHRACENS

Wir haben bereits früher das Fluoreszenzspektrum (und Absorptionsspektrum) von Anthracen bei Raumtemperatur gemessen (Abb. 15/16).

Die in der Literatur angegebenen Spektren[1] weichen teilweise — besonders in der 0,0'-Bande — stark voneinander ab.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig gereinigt und sauerstofffrei gemacht, da O_2 auf die Fluoreszenz des Anthracens stark löschend wirkt.

Zur Anregung diente die Hg-Linie bei 366 nm.

---

1) E. Dickson, Dissertation Bonn 1911
S. Sambursky, G. Wolfsohn, Trans. Faraday Soc. 36, 472 (1940)
G. Kortüm, B. Finckh, Z. physik. Chem. B 52, 263 (1942)
C.A. Parker, W.T. Rees, Analyst 85, 587 (1960)
W.H. Melhuish, J. Phys. Chem. 64, 762 (1960)
G. Nebbia, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna 18, 18 (

Abb. 15

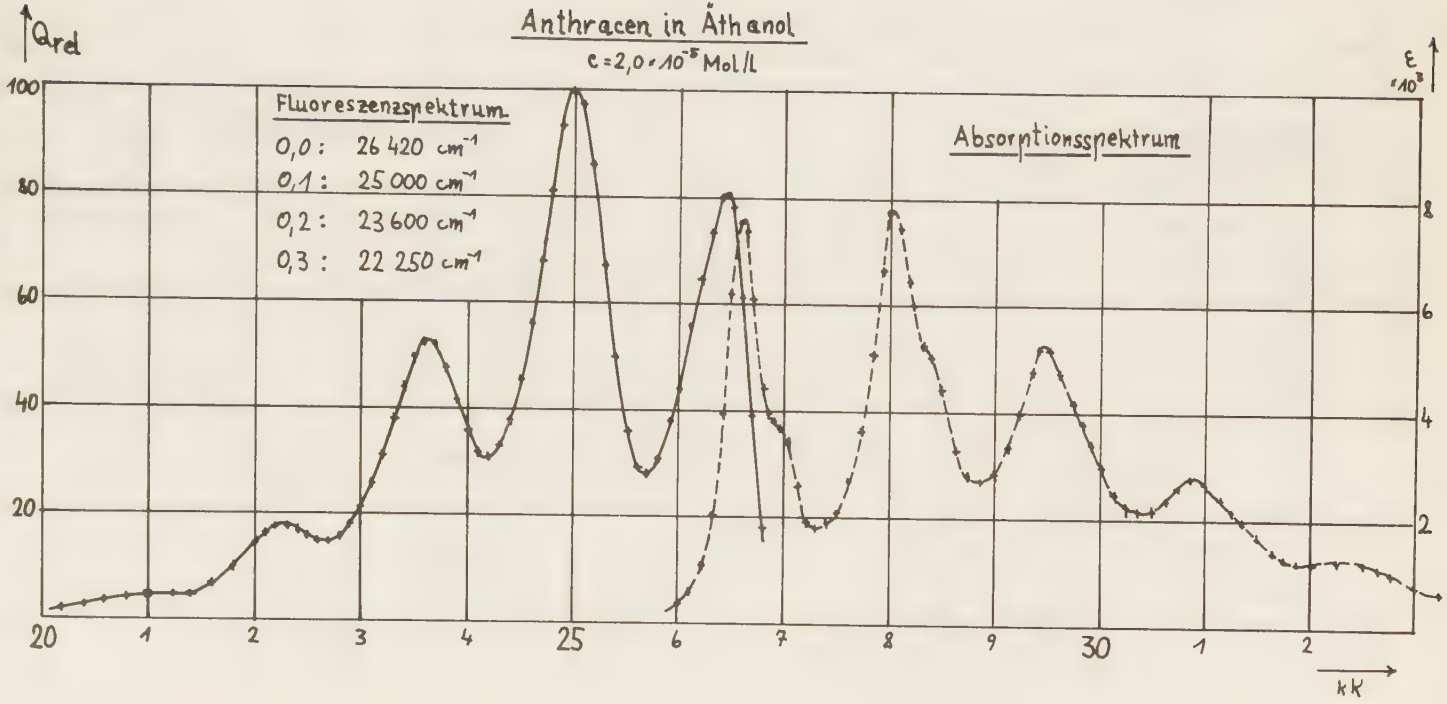
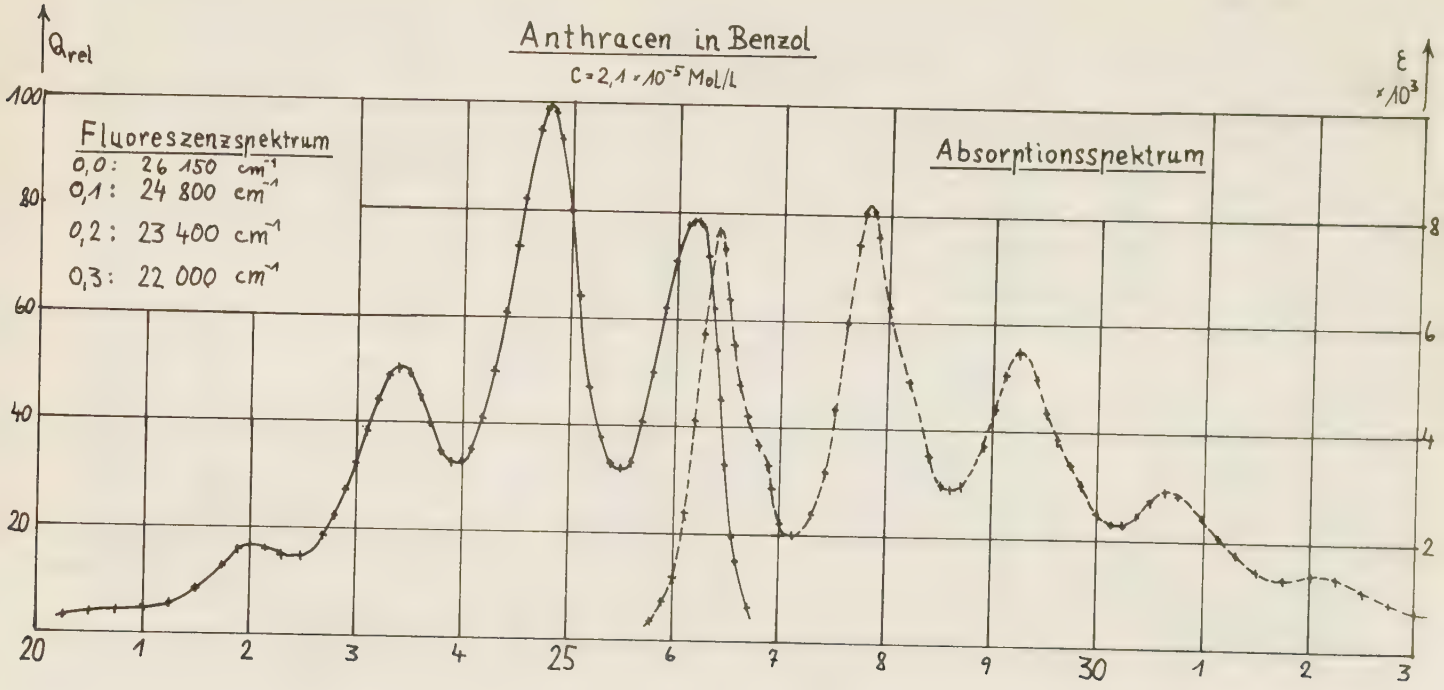

Anthracen in Äthanol
c = 2,0 · 10⁻⁵ Mol/l
Qrel
ε · 10³
Fluoreszenzspektrum
0,0 : 26 420 cm⁻¹
0,1 : 25 000 cm⁻¹
0,2 : 23 600 cm⁻¹
0,3 : 22 250 cm⁻¹
Absorptionsspektrum
100
80
60
40
20
8
6
4
2
20
1
2
3
4
25
6
7
8
9
30
1
2
kK

Abb. 16


Anthracen in Benzol
C = 2,1 · 10⁻⁵ Mol/L
Q rel
ε · 10³
Fluoreszenzspektrum
0,0: 26 150 cm⁻¹
0,1: 24 800 cm⁻¹
0,2: 23 400 cm⁻¹
0,3: 22 000 cm⁻¹
Absorptionsspektrum
100
80
60
40
20
8
6
4
2
20
1
2
3
4
25
6
7
8
9
30
1
2
3

D I P H E N Y L

1. Allgemeine Grundlagen

Im Diphenyl sind zwei Benzolkerne durch eine einfache C-C - Bindung miteinander verknüpft. Für einen zumindest teilweisen Doppelbindungscharakter (10 - 20 %) dieser 1,1'-Bindung spricht jedoch schon der durch Röntgenstrukturanalyse gefundene Abstandswert von 1,48 Å, der bereits erheblich kleiner ist, als der einer einfachen C-C - Bindung von 1,54 Å. Man muß daher annehmen, daß außer den normalen Kekulestrukturen, wie sie auch im einfachen Benzolkern vorliegen, noch elektromere Formen folgender Art überlagert sind:

Eine 1,1'-Doppelbindung erfordert eine angenähert koplanare Lage der beiden Phenylringe zueinander. Nach Berechnungen von Guy[1] kann der Verdrillungswinkel bis 22° betragen, bevor die Resonanzenergie merklich reduziert wird und 45 - 68° bevor sie 0 wird. Einem solchen ebenen Bau wirkt jedoch die Abstoßung der ortho-ständigen Wasserstoffatome entgegen, da sich deren Wirkungsradien bereits etwas überlappen.[2] Durch voluminöse ortho-Substituenten werden die beiden Phenylringe so stark gegeneinander verdrillt, daß die Mesomerie vollständig aufgehoben wird.

Infolge dieser beiden gegeneinander wirkenden Effekte ergibt sich für die isolierte Diphenylmolekel ein äußerst flaches Energieminimum bei einem Verdrillungswinkel von ungefähr 20 - 30°. Nach H. Suzuki[3] beträgt beim Diphenyl der Torsionswinkel ungefähr 20°. Der Energiegewinn gegen-

---

1) J. Guy, J. chim. phys. 46, 469 (1949)
2) E. Clar, Spectrochim. Acta 4, 116 (1950)
3) H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 32, 1340 (1959)

über einer ebenen Anordnung beträgt nur 0,5 Kcal/Mol.[1] Die vollständige Einebnung des Konjugationssystems erfordert daher nur einige Zehntel Kcal/Mol und kann durch zwischenmolekulare Kräfte, wie sie im Kristall stets wirksam sind, leicht aufgebracht werden. Die Röntgenstrukturanalyse spricht für eine ebene Anordnung im kristallisierten Zustand.[2]

Spektroskopische Intensitätsvergleiche am Ramanspektrum von flüssigem Biphenyl ergeben einen Verdrillungswinkel von 45°.[3] Elektronenbeugungsaufnahmen am gasförmigen Diphenyl sollen auf einen Verdrillungswinkel von $45 \pm 10^{\circ}$ hinweisen.[4]

Wegen der etwas behinderten "freien Drehbarkeit" der beiden Phenylringe sind diese in der Lage, gegeneinander Torsionsschwingungen auszuführen.

Solche Torsionsschwingungen können zur Folge haben, daß die aufgenommene Elektronenanregungsenergie in Schwingungsenergie umgewandelt und als Wärmeenergie abgegeben wird, indem sich das Molekül ins thermische Gleichgewicht setzt.

Diese Vorgänge verglichen Lewis und Calvin[5] mit der energieaufzehrenden Wirkung eines "lockeren Bolzens" in einer Maschine ("... may be likened to loose bolts in some moving part of a machine").

Dieser sog "loose-bolt-Effekt" tritt auf, falls ein Molekülrest vorhanden ist, der[6]

---

1) F.J. Adrian, J. Chem. Physics 28, 608 (1958)
2) J. Dhar, Indian J. Phys. 7, 43 (1932)
3) A.V. Bobrov, K.E. Sterin, Opt. a. Spectr. 15, 68 (1963)
4) O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. 3, 408 (1949)
   I.L. Karle, L.O. Brockway, J. Am. Chem. Soc. 66, 1974 (
5) G.N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev. 25, 273 (1939)
6) G.N. Lewis, T. Magel, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 62, 2973 (1940)

1.) Niedrige Schwingungsniveaus besitzt (große Masse oder kleine Kraftkonstante)
2.) Teil eines Resonanzsystems ist, das an der Elektronenanregung beteiligt ist.
3.) Elektronenoszillatoren aufweist, deren Bewegungsrichtung eine Komponente in Richtung möglicher Schwingungen des Molekülrestes besitzen.

Der Phenylring ist ein Beispiel für einen solchen Molekülrest großer Masse. Er stellt daher unter Umständen einen sehr wirkungsvollen "lockeren Bolzen" dar. Der Ring muß dabei so gebunden sein, daß das Resonanzsystem an dem er beteiligt ist, mit dem Elektronenoszillator, der die Energie absorbiert, gekoppelt ist.

Diese Voraussetzungen liegen — mit Einschränkung — im Diphenyl vor. Es muß nämlich betont werden, daß der Effekt nur beobachtet wird, falls eine solche Gruppe wie der Phenylring nur relativ schwach mit dem restlichen System konjugiert ist. Reicht nämlich die Konjugation aus, der fraglichen Bindung soviel Doppelbindungscharakter zu verleihen, daß sie genügend verfestigt wird, so ist die Kraftkonstante zu groß, um Schwingungen niedriger Energie zuzulassen.

Im Diphenyl ist die Konjugation nicht sehr groß. Jedoch deutet schon die Abstandsverkürzung (1,54 $\longrightarrow$ 1,48 Å) auf einen immerhin nennenswerten Doppelbindungscharakter hin.

Entscheidenter ist bei diesen Molekülen mit beinahe linearem Aufbau wohl der Umstand, daß die Elektronenoszillatoren und Kernschwingungen, nur eine kleine Komponente in transversaler Richtung besitzen, in der diese Schwingungen niedriger Energie liegen würden.

2. UV - Absorptionsspektrum

2.1 Theoretische Grundlagen

A. London[1] (etwas abgeändert durch Stewart[2]) hat das Diphenylmolekül nach der "molecular orbital-Methode" energetisch berechnet.

Die Rechnung liefert Übergänge bei 240, 190, 150 und 140 nm. Experimentell werden 3 starke strukturlose Banden beobachtet und zwar bei: 220 - 280, 190 und 170 nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Da London die Rechnung unter Annahme einer koplanaren Molekel ausgeführt hat, sieht er in der guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment einen Beweis für einen koplanaren Bau der Molekel.

H. Stegemeyer[3] hat nach der Methode des "verzweigten Elektronengases" 4 Elektronenübergänge im Diphenyl berechnet.

Im folgenden soll nur das Absorptionsgebiet zwischen 220 - 280 nm betrachtet werden.

2.2 Zusammenhang zwischen Absorptionsspektrum und Konfiguration

An einer Reihe organischer Substanzen wurde gezeigt,[4] daß die Moleküle in ihrer langwelligen UV-Bande ein charakteristisches Kennzeichen dafür besitzen, ob sie eben oder nicht eben gebaut sind.

Wie Kortüm und Dreesen[5] betont haben, ist jedoch weniger der ebene Bau entscheident, als vielmehr die "Starr-

---

1) A. London, J. Chem. Phys. 13, 396 (1945)
2) E.T. Stewart, J. Chem. Soc. 4016 (1958)
3) H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. 18a, 967 (1963)
4) E. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 (1947)
" " , Chr. Wiegand, Z. Naturforsch. 3b, 93 (1948)
" " , Z. Elektrochem. 63, 373 (1959)
5) G. Kortüm, G. Dreesen, Chem. Ber. 84, 182 (1951)

heit", d.h. die Fixierung des Moleküls. Eine solche "Verfestigung" des Moleküls kann zum Beispiel durch Ringbildung erzeugt werden. Im Diphenyl kann dies etwa durch Einfügung einer Methylengruppe oder entsprechender Atome, bzw. Atomgruppen erreicht werden.

Bei einem ebenen, bzw. starren Bau des Moleküls haben wir einen steilen Anstieg der Absorptionskurve und eine Auflösung in eine Schwingungs-Feinstruktur.

Bei nichtstarrem Bau dagegen fehlt die Feinstruktur. Die Absorptionskurve besitzt einen flachen, wenig charakteristischen Verlauf.

2.3 Experimentelle Beobachtungen

Im Dampfzustand beobachtet man nur ein kontinuierliches Absorptionsgebiet.[1)]

In Lösung liegt bei Raumtemperatur ebenfalls ein kontinuierliches Absorptionsspektrum vor.[2)] Bei tiefer Temperatur tritt jedoch eine Schwingungsstruktur auf.

In KCl-Preßlingen ist das Spektrum ähnlich dem in Lösung lediglich leicht nach rot verschoben.[3)]

In dünnen Schichten geschmolzener oder sublimierter Kristalle können schwache Banden erscheinen, die transversal polarisiert sind und normalerweise durch die stärkere Bande verdeckt werden. Dies konnte experimentell bestätigt werden bei extrem dünnen Filmen. Es erscheint ein Maximum bei ungefähr 275 nm.

3. IR-Spektrum

J. Dale[4)] hat das IR-Spektrum von Diphenyl in Lösung und in festem Zustand untersucht. Eine orientierte Kristallisation tritt ein, falls die Schmelze zwischen Salzplatten

---

1) F. Almasy, H. Laemmel, Helv. Chim. Acta 33, 2092 (1950)
2) M. Pestemer, L. Wiligut, Monatsh. Chem. 59, 113 (1932)
3) J. Dale, Acta Chem. Scand. 11, 650 (1957)
4) " " " " " 640 "

erstarrt. Einige der Banden, die bei Anwendung der KBr-Technik zu beobachten sind, fehlen im orientierten Kristallspektrum. Das Spektrum deutet darauf hin, daß das Molekül im Kristall eben ist, jedoch nicht in Lösung.

Katon und Lippincott[1] glauben aus dem IR- und Ramanspektrum auf einen leicht behinderten Rotator schließen zu können.

4. FLUORESZENZSPEKTRUM

E. Dickson[2] berichtete 1911 über die ultraviolette Fluoreszenz des Diphenyls. Er beobachtete 8 Fluoreszenzbanden.

Mc Vicker, Marsh und Stewart[3] untersuchten 1925 das unter dem Einfluß einer Tesla-Entladung emittierte Fluoreszenzspektrum von Diphenyl.

K.W. Hausser, R. Kuhn und E. Kuhn[4] haben 1935 das Fluoreszenzspektrum von Diphenyl bei 20° C und -196° C aufgenommen.

R. Titeica[5] hat 1936 die Fluoreszenz des Diphenyls in Alkohol gemessen.

Die genauesten Messungen bei Raumtemperatur dürften von Ley und Specker[6] aus dem Jahre 1939 stammen. Das Spektrum beginnt bei 294 nm und erstreckt sich bis 365 nm. Sie fanden 8 verschiedene Banden.

Y. Kanda und M. Nakamizo[7] haben Diphenyl und p-Terphenyl in Cyclohexan bei 20° C gemessen.

---

1) J.E. Katon, E.R. Lippincott, Spectrochim. Acta 15, 627 (1959)
2) E. Dickson, Dissertation Bonn 1911
3) Mc Vicker, J.K. Marsh, A.W. Stewart, J. Chem. Soc. 127, 999 (1925)
4) K.W. Hausser, R.,E. Kuhn, Z. physik. Chem. B 29, 417 (1935)
5) R. Titeica, Acta phys. pol. 5, 381 (1936)
6) H. Ley, H. Specker, Z. wiss. Phot. 38, 13, 96 (1939)
7) M. Nakamizo, Y. Kanda, Spectrochim. Acta 19, 1235 (1963)

In den letzten Jahren galt die Aufmerksamkeit vorwiegend den Messungen bei tiefen Temperaturen:

P. Pesteil und M. Barbaron[1] haben das Lumineszenzspektrum bei 2° K aufgenommen. Die kürzerwelligen Linien (20 Linien: 31 360 - 33 340 cm^{-1}) gehören möglicherweise zum Singulett-Übergang. Der längerwellige Bereich (29 Linien: 30 085 - 31 345 cm^{-1}) wahrscheinlich zum Triplett-Übergang.

Coffman und Mc Clure[2] haben das Fluoreszenzspektrum bei 77° K gemessen. Zur Aufnahme verwendeten sie 2 - 5 μ dicke Kristalle. Geht man von 32 480 cm^{-1} aus, so stimmen die Fluoreszenzbanden gut mit den Ramanfrequenzen überein.

Kanda, Shimada und Sakai[3] haben das Phosphoreszenzspektrum bei 90° K gemessen. In EPA als Lösungsmittel beobachteten sie 4 breite Banden. In Petroläther, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff dagegen eine Feinstruktur mit 19 Banden.

Im Triplett-Zustand wird die 1,1'-Bindung des Diphenyls verstärkt.[4]

Terenin und Ermolaev[5] haben bei Untersuchungen über sensibilisierte Phosphoreszenz in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen und Energieübergängen zwischen Triplett-Zuständen gefunden, daß das Phosphoreszenzspektrum von Diphenyl durch Licht erregt werden kann, das von Benzaldehyd oder Benzophenon (Donor) absorbiert wurde.

Bowen und Williams[6] untersuchten die Fluoreszenzausbeute.

---

1) P. Pesteil, M. Barbaron, J. phys. radium, 15, 92 (1954)
2) R. Coffman, D.S. Mc Clure, Can. J. Chem. 36, 48 (1958)
3) Y. Kanda, R. Shimada, Y. Sakai, Spectrochim. Acta 17, 1 (1961)
4) G.N. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. 66, 2100 (1944)
5) A. Terenin, V. Ermolaev, Trans. Farad. Soc. 52, 1042 (1956)
6) E.J. Bowen, A.H. Williams, " " " 35, 765 (1939)

5. EIGENE MESSUNGEN

Zur Reinigung wurde ein käufliches Präparat aus folgenden Lösungsmitteln, bzw. -gemischen umkristallisiert:

1.) Methanol
2.) Äthanol
3.) Eisessig-Wasser
4.) Aceton- "
5.) Pyridin- "

Ein zweites anderes Präparat wurde aus folgenden Lösungsmitteln umkristallisiert:

1.) Methanol
2.) Äthanol
3.) Eisessig-Wasser
4.) Dekalin

Ferner haben wir die Substanz auch selbst synthetisier (F. Ullmann[1]).

p-Terphenyl:

Ausgangspräparat (Schuchardt, reinst)
Umkristallisiert aus: 1.) Dekalin
2.) Äthanol
3.) Benzol

Gaschromatographische Reinheitsprüfung

Um die so gereinigten Diphenylpräparate auf ihre Reinheit zu prüfen, haben wir sie mit Hilfe der Verteilungs-Gaschromatographie untersucht. Als Gerät diente das Fraktometer 115 E von Perkin Elmer mit Siemens-Kompensationsschr ber.

Da Diphenyl sich bei Raumtemperatur im festen Aggregazustand befindet, ist es zweckmäßig eine Diphenyllösung

---

1) F. Ullmann, Ann. 332, 38 (1904)

zum Einspritzen herzustellen:

Das verwendete Lösungsmittel soll hierfür folgende Eigenschaften besitzen:

1.) Möglichst große Löslichkeit für Diphenyl
2.) Hoher Siedepunkt, da es sonst bei der für Diphenyl notwendigen Temperatur des Einspritzblockes von ca 220° C zu rasch verdampft und die Nadel der Injektionsspritze verstopft.
3.) Es muß eine wesentlich andere (kürzere) Retentionszeit als Diphenyl, bzw. dessen mögliche Verunreinigungen besitzen.

Zuerst verwendeten wir n-Hexan, da wir dies auch zur Spektroskopie des Diphenyls benutzten. Es verdampfte jedoch zu rasch, so daß die Nadel der Injektionsspritze dauernd verstopfte.

Wesentlich besser eignete sich Tetralin (E. Merck, für Chromatographie).

Am besten erwies sich Dekalin (E. Merck, für Chromatographie).

Zur Füllung der Trennsäulen verwendeten wir folgende stationäre Phasen (Firmenbezeichnung):

A : Di-n-decylphthalat
P : Reoplex Succinat-Polyester
Q : Apiezon-Hochvakuumfett
R : Ucon LB-550 X (Polypropylenglykol)

Die Säulen A und P haben wir gebrauchsfertig bezogen, Q und R dagegen mit der käuflichen Füllung selbst hergestellt. Die Säulen A und P haben wir verwendet, da sie von den uns zur Verfügung stehenden Säulen die einzigen waren, die die notwendige Betriebstemperatur zuließen, die Säulen Q und R, weil sie für Diphenyl in der Literatur empfohlen werden.[1)]

---

1) G.H. Beaven, A.T. James, E.A. Johnson, Nature 179, 490 (1957)

Säule	Ofentemp. °C	Strömung (Nml/min)	Eingespritzte Menge (µl)	Rückhaltezeit (min)
A	173	110	10	100,0
P	180	100	x)	23,8
	155	100	x)	54,5
Q	187	125	15	33,8
R	191	120	15	25,3
	173	120	25	43,0

x) Die eingespritzte Menge wurde bei n-Hexan nicht angegeben, da sie sich infolge des raschen Verdampfens schlecht dosieren ließ.

Wir spritzten teilweise ziemlich große Mengen ein, (40 - 50 µl), um noch möglichst geringe Beimengungen nachweisen zu können. Die in der Tabelle angeführten Retentionszeiten, bzw. die Diagramme in der Abb. 1, beziehen sich auf verhältnismäßig kleine Mengen. In Abb. 1 ist für jede Säule eine der beobachteten Diphenylbanden aufgezeichnet, um deren an dieser Säule charakteristische Form wiederzugeben.

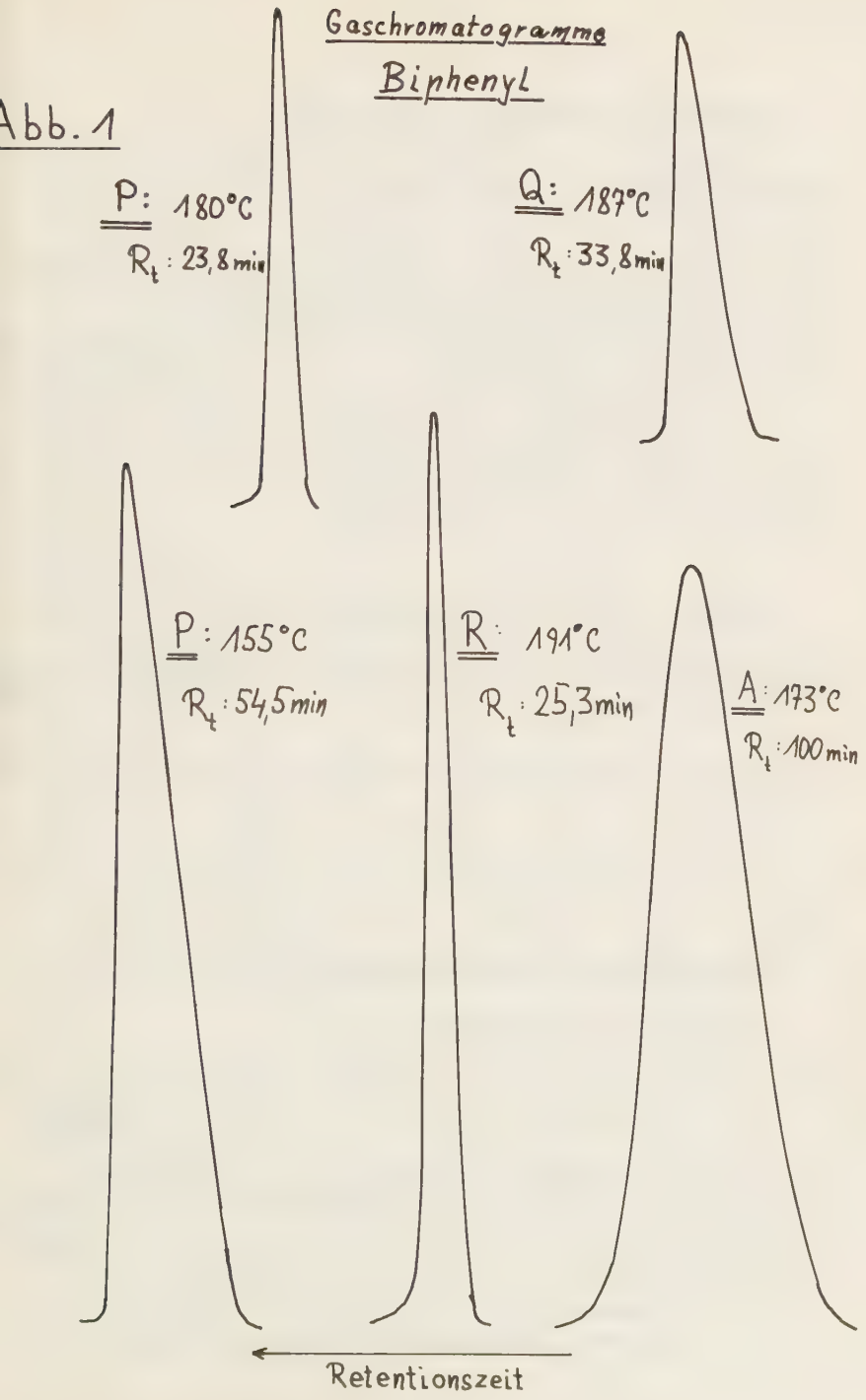
Die Länge der Säulen betrug in allen Fällen 2 m. Als Trägergas diente Wasserstoff.

p-Terphenyl erfordert eine wesentlich höhere Säulentemperatur, die vom Thermostat des verwendeten Fraktometers nicht erreicht wird. Eine hierfür geeignete stationäre Phase wird von W.W. Hannemann und Mitarb.[1] angegeben.

Mit den in der angegebenen Weise gereinigten Präparaten ließ sich nirgends eine Beimengung im Gaschromatogramm nachweisen. Die Substanzen müssen daher unter den angegebenen Bedingungen als gaschromatographisch rein bezeichnet werden.

1) W.W. Hanneman, Ch.F. Spencer, J.F. Johnson, Chem. Ing. Techn. 33, 117 (1961)

Abb. 1

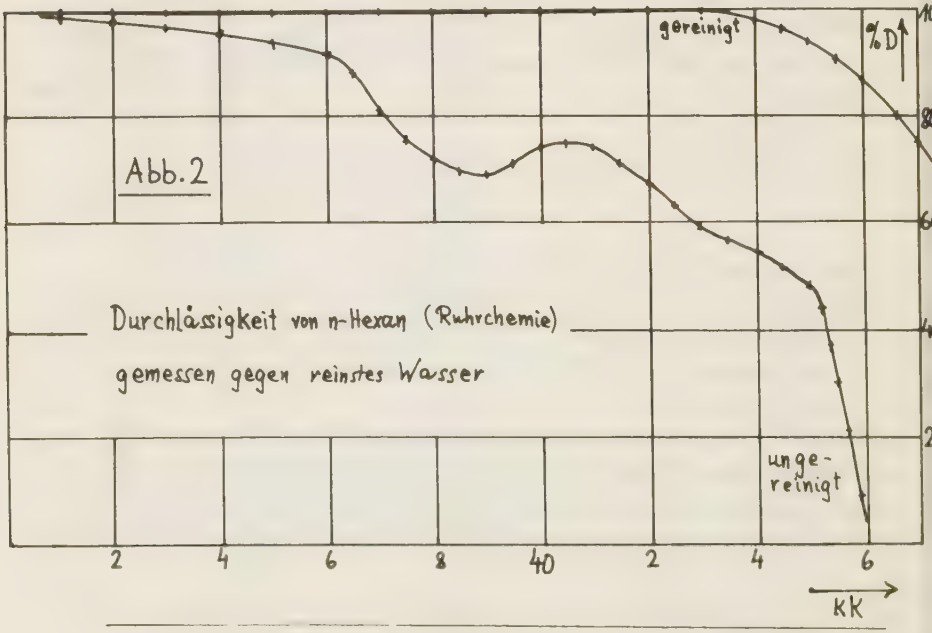

Gaschromatogramme
Biphenyl
P: 180°C
R_t: 23,8 min
Q: 187°C
R_t: 33,8 min
P: 155°C
R_t: 54,5 min
R: 191°C
R_t: 25,3 min
A: 173°C
R_t: 100 min
Retentionszeit

Reinigung von n-Hexan

Um spektralreines n-Hexan[1] zu erhalten, reinigten wir das Ausgangsprodukt (Ruhrchemie, Oberhausen-Holten) auf folgende Weise:

1.) Destillation an einer Kolonne mit Mantelheizung.
2.) Chromatographie an basischem Aluminiumoxyd (E. Merck). Dies ist besser geeignet als neutrales.[2]
3.) Mit konz. Schwefelsäure (p.a.) auf der Schüttelmaschine geschüttelt, Schwefelsäure so oft erneuert bis keine Gelbfärbung mehr eintrat, mit Wasser gewaschen, dann mit 2 %iger wäßriger Natronlauge, wieder mit Wasser, getrocknet über Calciumchlorid.
4.) Im Stickstoffstrom destilliert.

Abb. 2 zeigt die Durchlässigkeit sowohl des Ausgangsproduktes, wie auch des solchermaßen gereinigten Hexans.



1) M. Pestemer, Angew. Chem. 63, 118 (1951)
2) G. Hesse, H. Schildknecht, Angew. Chem. 67, 737 (1955)

FLUORESZENZSPEKTRUM

Zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren diente das Fluoreszenz-Spektralphotometer von Aminco-Bowmann.

Die Fluoreszenz wird bei diesem Gerät durch eine Xenonlampe angeregt, die durch ein Gebläse gekühlt wird. Die Anregungswellenlänge wird durch einen Gittermonochromator ausgesondert. Ein zweiter Gittermonochromator zerlegt das emittierte Fluoreszenzlicht. Zur Anzeige dient ein Photomultiplier. Die relative Fluoreszenzintensität (ohne Korrektur der variablen spektralen Multiplier-Empfindlichkeit) läßt sich durch ein Anzeigegerät ablesen, auf einem Oszillographenschirm beobachten oder mit Hilfe einem Schreiber registrieren.

Es ist dabei zu beachten, daß in das so erhaltene Fluoreszenzspektrum (Abb. 3) noch die verschiedene spektrale Empfindlichkeit des Empfängers, wie auch die wellenlängenabhängige Dispersion und Reflexion mit eingeht.

Mit dem verwendeten Monochromatortyp läßt sich die in der Literatur beschriebene Schwingungsstruktur des Diphenyls nicht auflösen.

Da der Monochromator des Aminco-Bowman zur Auflösung der Schwingungsstruktur nicht ausreichte, haben wir später den Zeiss'schen Fluoreszenzansatz ZFM 4 behelfsmäßig benutzt.

Dieser ist zur Abbildung der Anregungs-Lichtquelle auf die Fluoreszenzküvette nur mit einem Glaskondensor ausgerüstet. Wir benützten stattdessen einen Quarzkondensor.

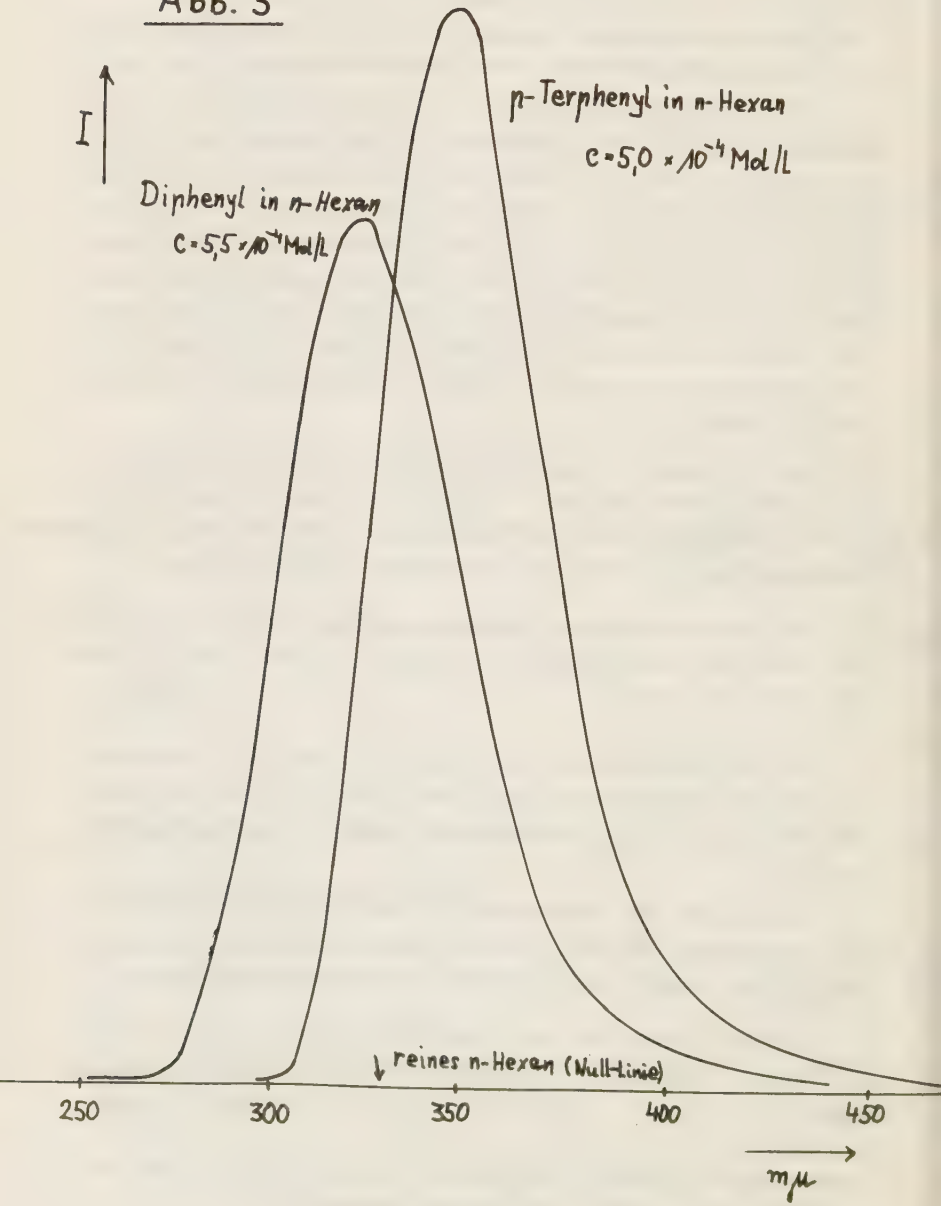
Die erforderliche Anregungswellenlänge (254 nm) isolierten wir mit einem Flüssigkeitsfilter.[1] Wir verwendeten hierzu eine 1 cm dicke Küvette mit 20 mg Substanz/

---

1) M. Kasha, J. Opt. Soc. Am. 38, 928 (1948)

Fluoreszenzspektrum

Abb. 3



100 ml Wasser. Die benützte "Filter-Substanz",[1] 2.7-Dimethyl-diaza-(3,6)-cycloheptadien-(1,6)-Jodid, synthetisierten wir uns selbst. In Abb. 4 ist die Durchlässigkeit des Filters aufgezeichnet. Abb. 5 zeigt das Absorptionsspektrum des Stoffes.

Bei der im ZFM 4 eingebauten Hochdruck-Quecksilberlampe besitzt die Resonanzlinie bei 254 nm nur geringe Intensität.

Wir verzichteten darauf, das "wahre Fluoreszenzspektrum" unter Eliminierung der SEV-Empfindlichkeit zu messen. Uns ging es in diesem Fall nur darum, ein Gerät mit ausreichender Auflösung zu haben, um die Lage der wichtigsten Maxima nachzukontrollieren. Sie stimmten gut mit den von Ley und Specker angegebenen Werten überein.

p-Terphenyl absorbiert und fluoresziert etwas längerwellig, außerdem ist die Fluoreszenzintensität größer.

Absorptionsspektrum

Die Absorptionsspektren[2] wurden mit Hilfe des Zeiss'schen Spektralphotometers PMQ II aufgenommen (Abb. 6).

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn man vom Benzol ausgehend in der Polyphenylreihe weitergeht, so beobachtet man folgendes:

Die ausgeprägte Schwingungsstruktur im Absorptionsspektrum des Benzols ist großenteils verwischt. Die Fluor-

---

1) G. Schwarzenbach, K. Lutz, Helv. Chim. Acta 23, 1139 (1940)

2) A.E. Gillam, D.H. Hey, J. Chem. Soc. 1170 (1939)

Abb. 4

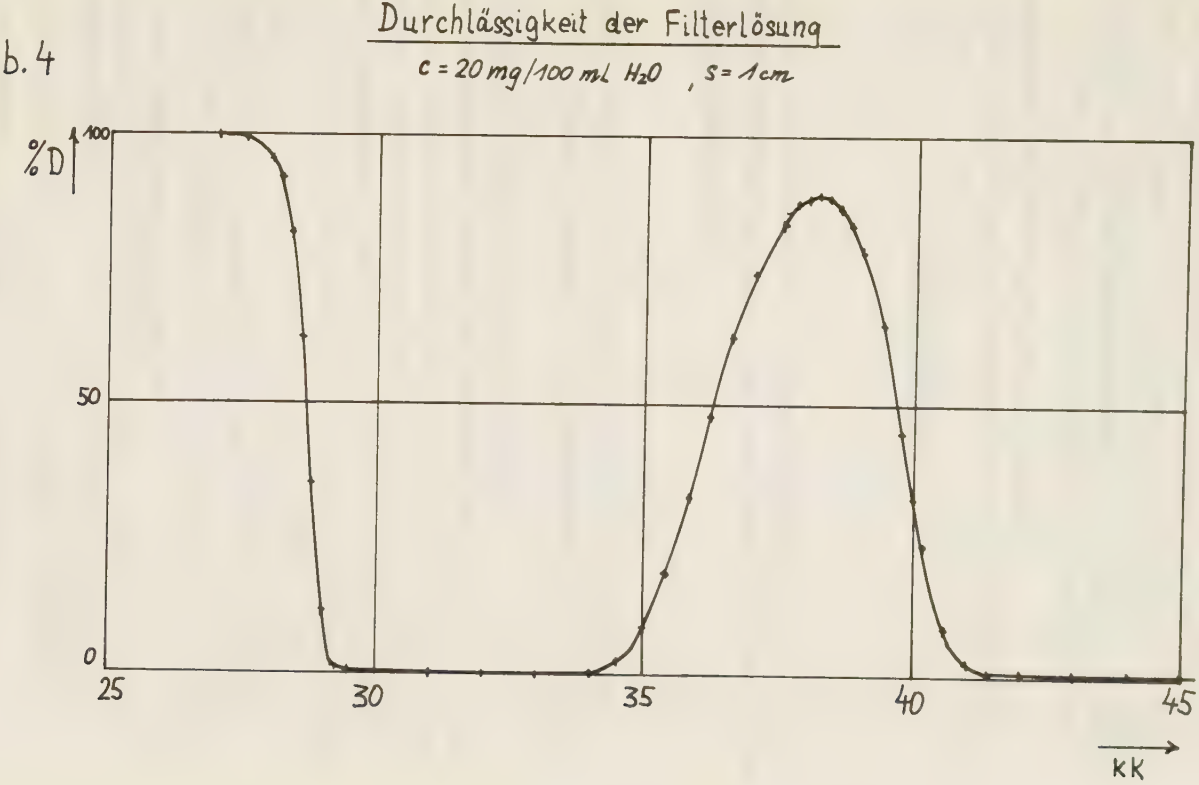
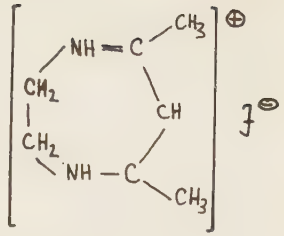

Durchlässigkeit der Filterlösung
c = 20 mg/100 mL H2O , s = 1 cm
%D
100
50
0
25
30
35
40
45
kK

Abb. 5

2.7. Dimethyl-diaza-(3,6)-cyclohepta dien-(1,6)-Jodid



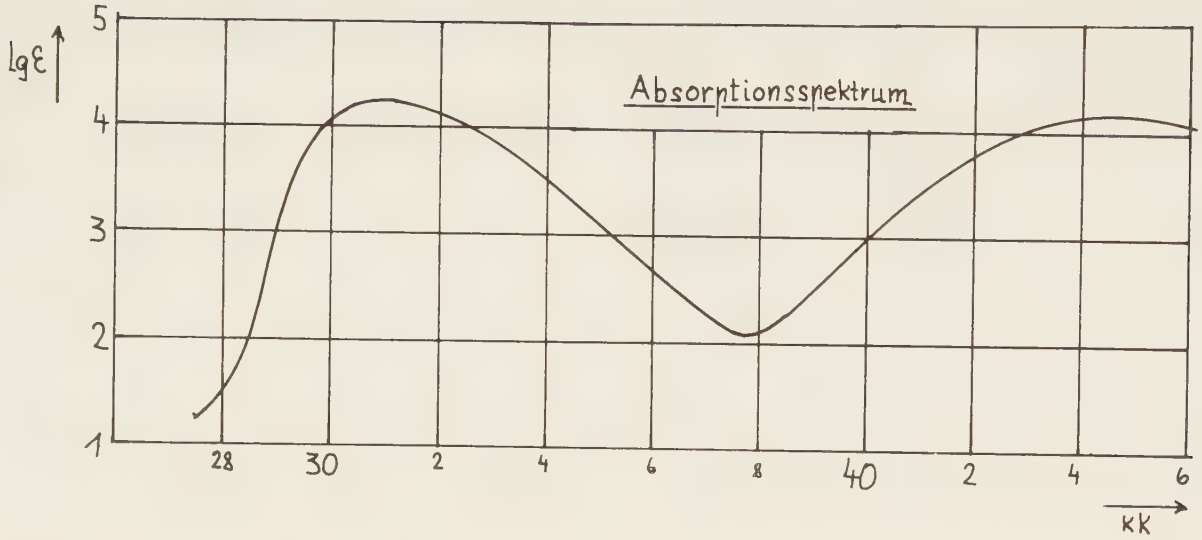
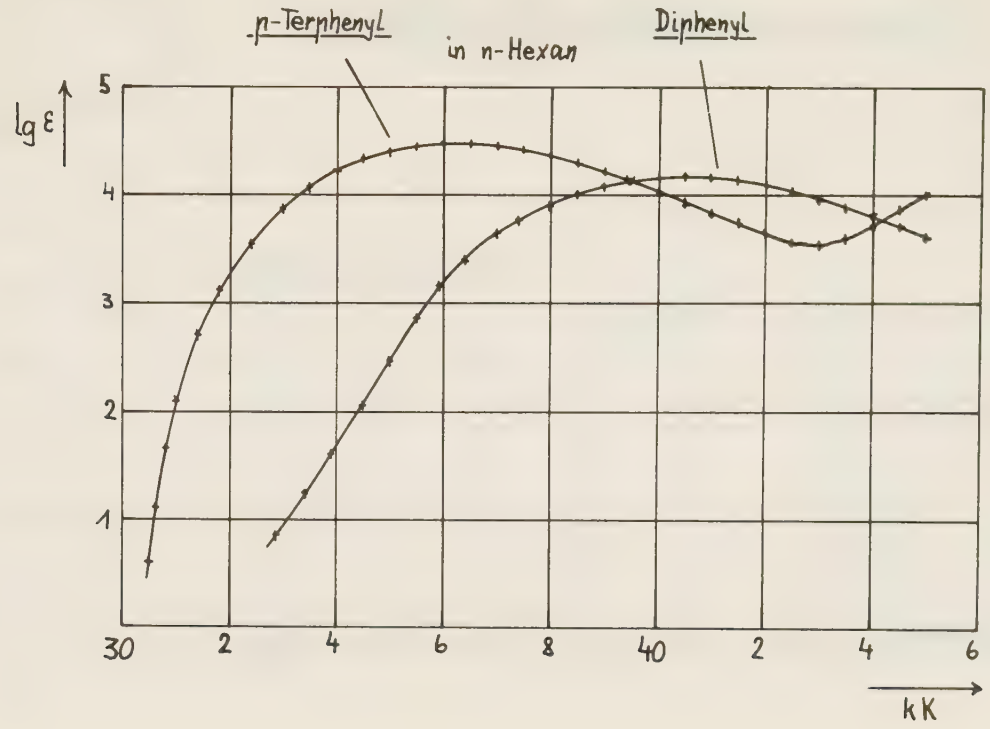


Abb. 6

Absorptionsspektrum



eszenzausbeute sinkt stark ab, durchläuft bei Diphenyl ein Minimum, um allmählich mit zunehmender Zahl der Benzolkerne wieder anzusteigen[1]. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt der Anteil der ionischen Strukturen auf Kosten der Kekulestrukturen ständig zu. Dies bedingt eine zunehmende Verfestigung der Bindungen zwischen den einzelnen Benzolkernen.

Entgegen den Vorstellungen von H. Rau[2] reicht dies jedoch nicht aus, um die Anregungsenergie im Diphenyl vollkommen strahlungslos zu desaktivieren. Die Fluoreszenz rührt n i c h t von einer Verunreinigung her.

Lewis und Calvin[3] erklären dies mit Hilfe des von ihnen aufgestellten "loose-bolt-Effekts" so:

"...In consequence the pronounced structure found for benzene is largely, but not entireley, obliterated, and also biphenyl shows some fluorescence."

---

1) M. Furst, H. Kallmann, F.H. Brown, J. Chem. Phys. 26, 1321 (1957)

2) H. Rau, Diplom-Arbeit Tübingen 1961, S 13

3) G.N. Lewis, M. Calvin, Chem. Rev. 25, 273 (1939)

FLUORESZENZMESSUNGEN AM 1.3.6'.8'.-TETRAMETHYL-DEHYDRO-DIANTHRON

1.0 EINFLUSS VON TEMPERATUR UND VISKOSITÄT AUF DIE FLUORESZENZ

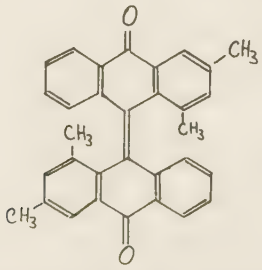
1.1 Photochromie und Thermochromie

Unter Photochromie bzw. Phototropie versteht man die Erscheinung, daß gewisse Stoffe bei Einwirkung von Licht ihre spektrale Absorption in reversibler Weise ändern.

Beobachtet man dasselbe Phänomen beim Erwärmen eines Stoffes, so bezeichnet man dies als Thermochromie. Es kann natürlich sein, daß gewisse irreversible Vorgänge damit einhergehen. Diese haben jedoch prinzipiell mit dem Phänomen nichts zu tun.

Man beobachtete beide Erscheinungen schon lange an einer Stoffklasse, die als "thermochrome Äthylene" bezeichnet werden. Auf eine ausführliche Diskussion der zahlreichen Publikationen über dieses Thema soll hier nicht eingegangen werden. Statt dessen wird auf die Arbeit von G. Kortüm und G. Bayer,[1] sowie das Referat von Jesse H. Day[2] hingewiesen, wo auch die neuere Literatur zu finden ist.

Unser Interesse galt dem 1.3.6'.8'.-Tetramethyl-Dehydro-



1) G. Kortüm, G. Bayer, B. B. physik. Chem. 67, 24 (1963)
2) Jesse H. Day, Chem. Rev. 63, 65 (1963)

Dianthron, das gegenüber dem unsubstituierten Dehydro-Dianthron den Vorteil größerer photochemischer Stabilität besitzt. Jenes wandelt sich nämlich unter dem Einfluß von Licht sowohl bei An- als auch Abwesenheit von Sauerstoff zu Helianthron bzw. Meso-Naphthodianthron um.[1)]

Dehydro-Dianthrone kommen außer in der Grundform (A) sowohl in einer thermochromen (B) als auch photochromen Form (C) vor.

In Ergänzung zu den zahlreichen Untersuchungen durch Absorptionsmessungen, sollten hier vorwiegend die Fluoreszenzeigenschaften des Moleküls untersucht werden.

1.2 Experimentelle Untersuchungen

Schon früher beobachtete man beim glasigen Erstarren des Lösungsmittels ("rigid solvent") durch Abkühlen eine Änderung der Fluoreszenzfarbe von grün nach blau.[2)]

Außerdem wandelt sich das Tetramethyl-Dehydrodianthron (Form A) bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in eine grüne Form C um.

Dehydro-Dianthron hat den Nachteil, daß es in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Es ist daher ziemlich schwierig, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, das einerseits ausreichende Lösungseigenschaften besitzt, andererseits als "rigid solvent" geeignet ist.

Früher wurde ein Gemisch aus Alkohol, Äther und Essigester (AÄE) im Gewichtsverhältnis 3:1:1 verwendet.[3)] Essigester war dabei die lösende Komponente. Da wir vermuteten, daß die Änderung der Fluoreszenzfarbe irgendwie mit dem glasigen Erstarren des Lösungsmittels zusammenhängt, unter-

---

1) H. Brockmann, H. Mühlmann, Chem. Ber. 82, 348 (1949)
2) Y. Hirshberg, E. Fischer, J. Chem. Soc. (London) 629 (1953)
3) G. Kortüm, W. Theilacker, V. Braun, Z. physik. Chem. NF 2, 179 (1954)

suchten wir besonders in diesem Temperaturintervall die Fluoreszenz.

Bei AÄE ist es nun experimentell nachteilig, daß das Erstarren erst bei sehr tiefer Temperatur (ca 170° C) eintritt. Damit in engem Zusammenhang steht der weitere Nachteil, daß sich die Viskosität innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls ändert.

Wir versuchten daher, anstatt des Gemisches ein einziges Lösungsmittel zu finden, das den Anforderungen besser gerecht wird. Es soll folgende Bedingungen erfüllen:

1.) Das Lösungsmittel darf beim langsamen Abkühlen nicht kristallisieren, sondern muß glasig erstarren.
2.) Es soll bei höherer Temperatur und über ein breiteres Temperaturintervall hinweg erstarren (-40 bis -100° C).
3.) Dehydrodianthron muß sich in ausreichender Menge darin lösen.

Als sehr günstig hat sich das von G. Bayer[1)] eingeführte Triacetin (Glycerintriacetat) erwiesen. Es erfüllt diese Forderungen in guter Weise:

Zu 1: Es ist nur äußerst schwierig zur Kristallisation zu bringen.
Zu 2: Das Intervall der viskosen Zustände liegt bei ziemlich hoher Temperatur (-30 bis -60° C).
Zu 3: Bianthron löst sich für spektroskopische Zwecke in ausreichender Menge darin.

Außerdem hat sich nach einiger Suche ein anderes Lösungsmittel als äußerst vorteilhaft erwiesen, nämlich Essigsäurecyclohexylester oder Cyclohexylacetat (CHA).

Zu 1: Es weist nur eine mäßige Kristallisationstendenz auf. Beim Auftauen tritt meist unterhalb des Schmelzpunkte — als Keime dienen besonders Sprünge im Glas — Kristallisation ein. Während des Abkühlens in der Küvette trat jedoch nie Kristallisation ein.

---

1) G. Bayer, Dissertation Tübingen 1962

Zu 2: Glasiges Erstarren tritt zwischen -80 bis -110° C ein.

Zu 3: Es besitzt für Dehydrodianthrone ausgezeichnete Lösungseigenschaften und übertrifft hierin alle bisher verwendeten. Auch in der Technik ist es als gutes Lösungsmittel bekannt (Adronalacetat, Hexalinacetat).

Weiter ist, wie wir später noch ausführlicher sehen werden, in CHA der Umwandlungsgrad bei Bestrahlung für Bianthron höher als bei allen bisher verwendeten Lösungsmitteln.

Änderung der Fluoreszenzfarbe

Schon rein visuell kann man beim langsamen Abkühlen einer TMD-Lösung in Triacetin oder in CHA sehr schön beobachten, wie die grüne Fluoreszenzfarbe allmählich verblaßt und zunehmend in Blau übergeht.

Weil früher auch das 3er-Gemisch (AÄE) als Lösungsmittel diente, haben wir auch darin (trotz obiger Einwände) die Fluoreszenz gemessen.

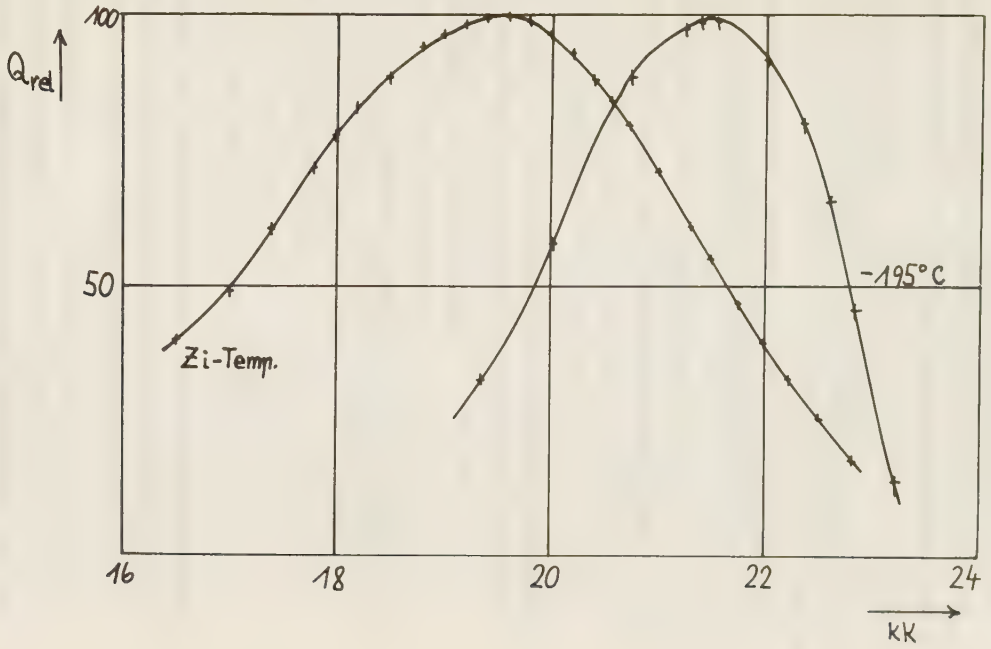
Bereits früher wurde beobachtet, daß bei ca -170° C die Fluoreszenz von grün nach blau umschlägt. Abb. 1 zeigt das Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur und bei -195° C.

Um über die Verschiebung des Fluoreszenzmaximums (ν_{Fl_m}) in Abhängigkeit von der Temperatur T genauer Auskunft zu erhalten, ist in Abb. 2 $\nu_{Fl_{max}} = f(T)$ aufgetragen. Man ersieht daraus, daß die Verschiebung in dem Temperatur-Bereich stattfindet, in dem das Gemisch glasig erstarrt.

In Triacetin verteilt sich der Übergang von grün nach blau über ein größeres Temperaturintervall hinweg. Es gelingt deshalb hier besser, verschiedene Zwischenstadien aufzunehmen. Abb. 3 zeigt die Spektren in Triacetin bei verschiedenen Temperaturen. (Damit die Spektren übersichtlicher bleiben, sind hier ausnahmsweise keine Meßpunkte

Abb. 1

TMD in AÄE



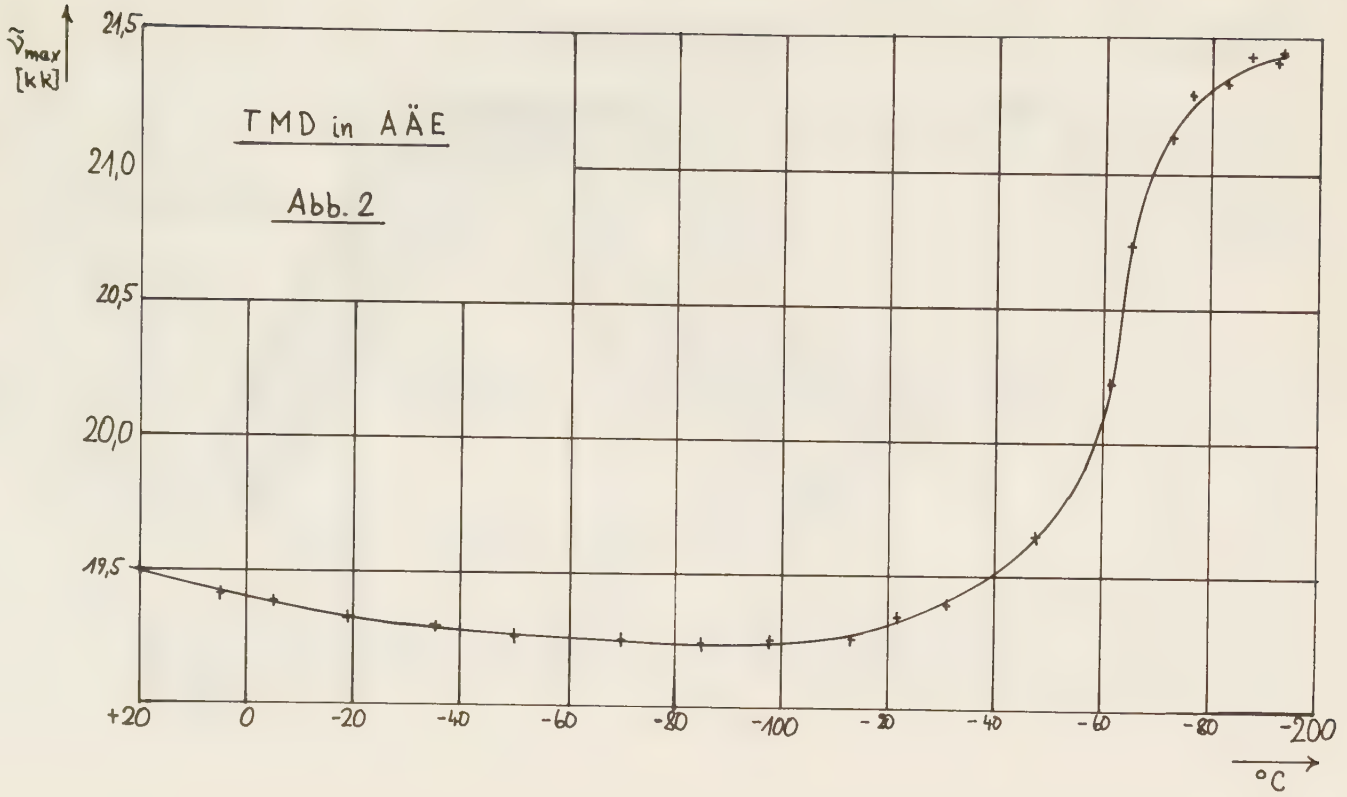
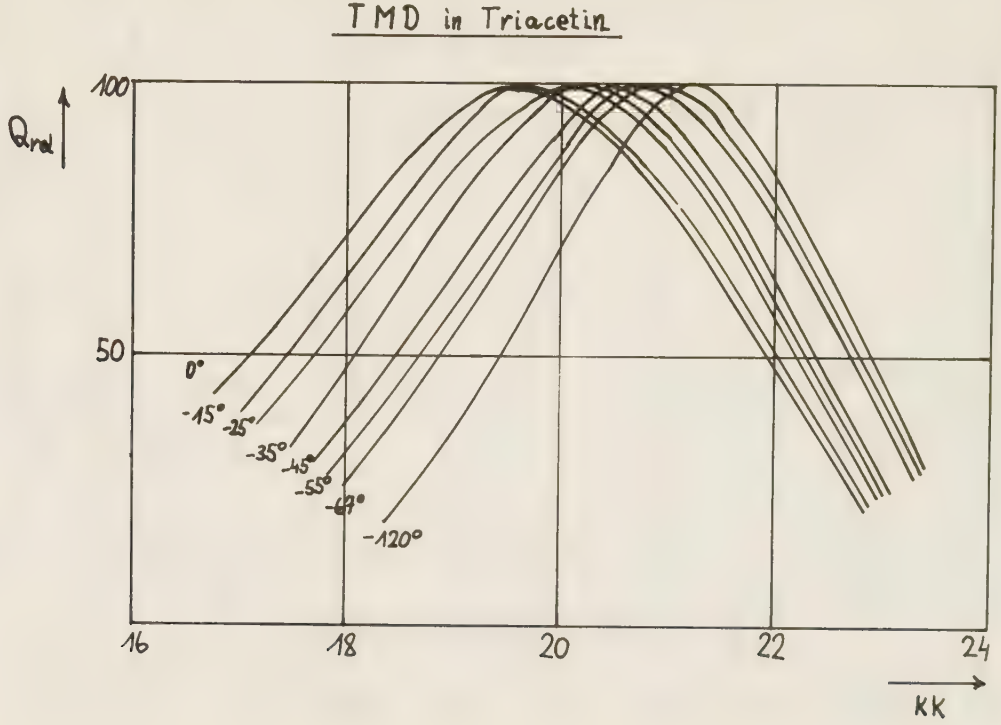

TMD in AÄE
Abb. 2
$\tilde{\nu}_{max}$ [kK]
21,5
21,0
20,5
20,0
19,5
+20
0
-20
-40
-60
-80
-100
-20
-40
-60
-80
-200
°C

Abb. 3


TMD in Triacetin
Qrel
100
50
0°
-15°
-25°
-35°
-45°
-55°
-67°
-120°
16
18
20
22
24
KK

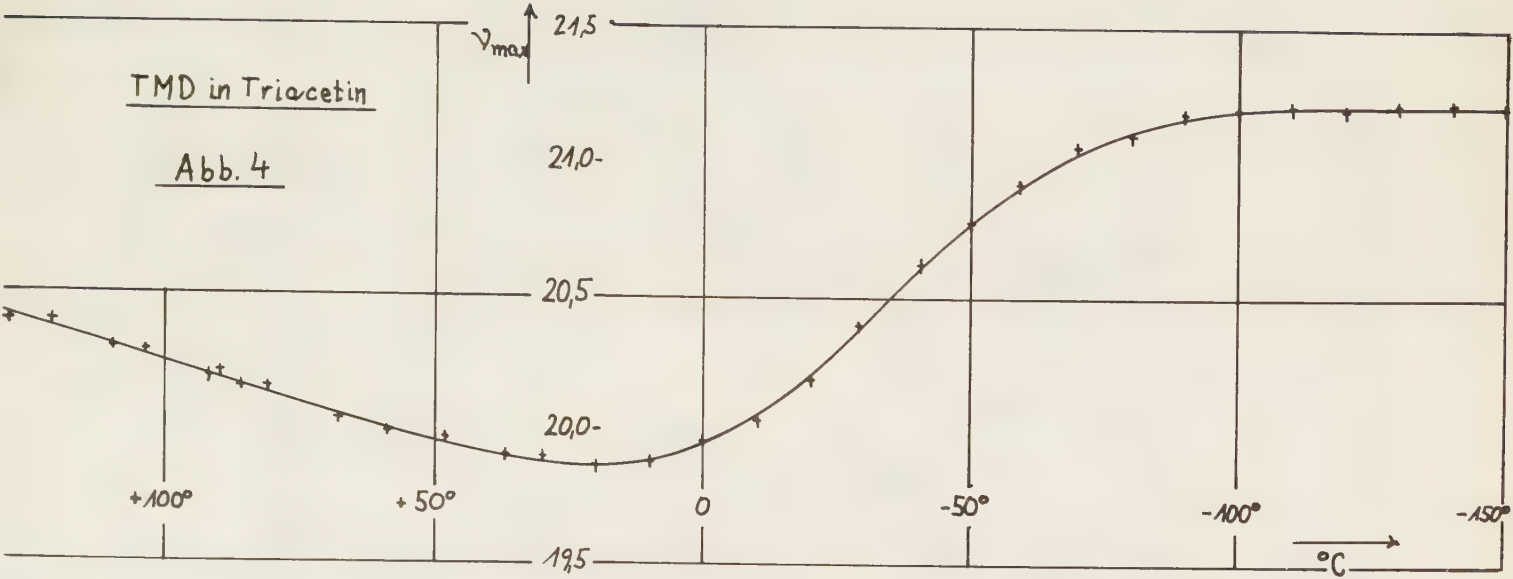
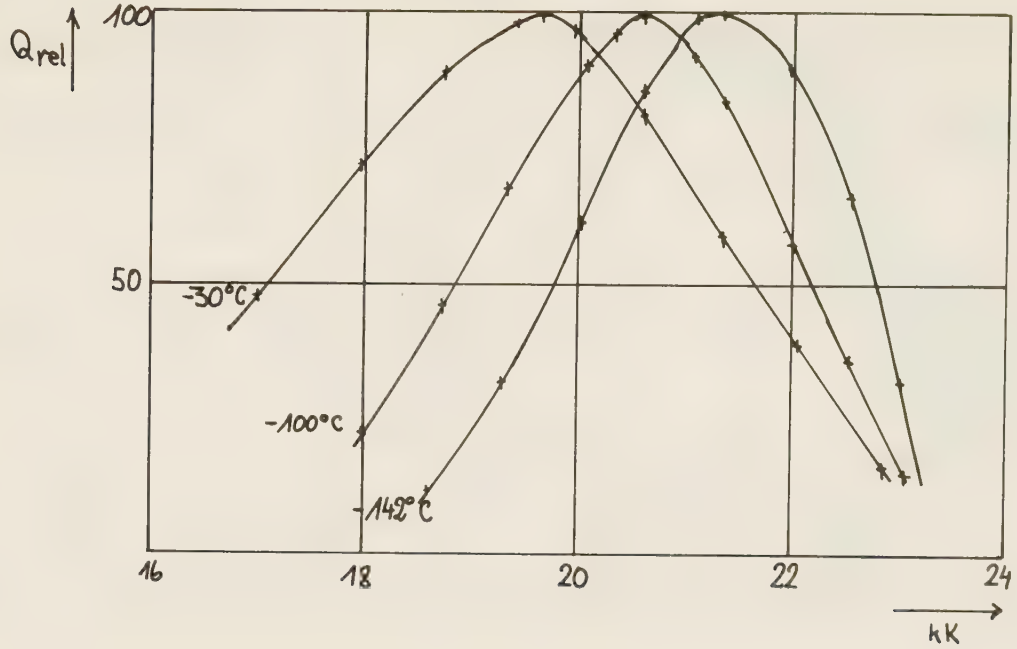
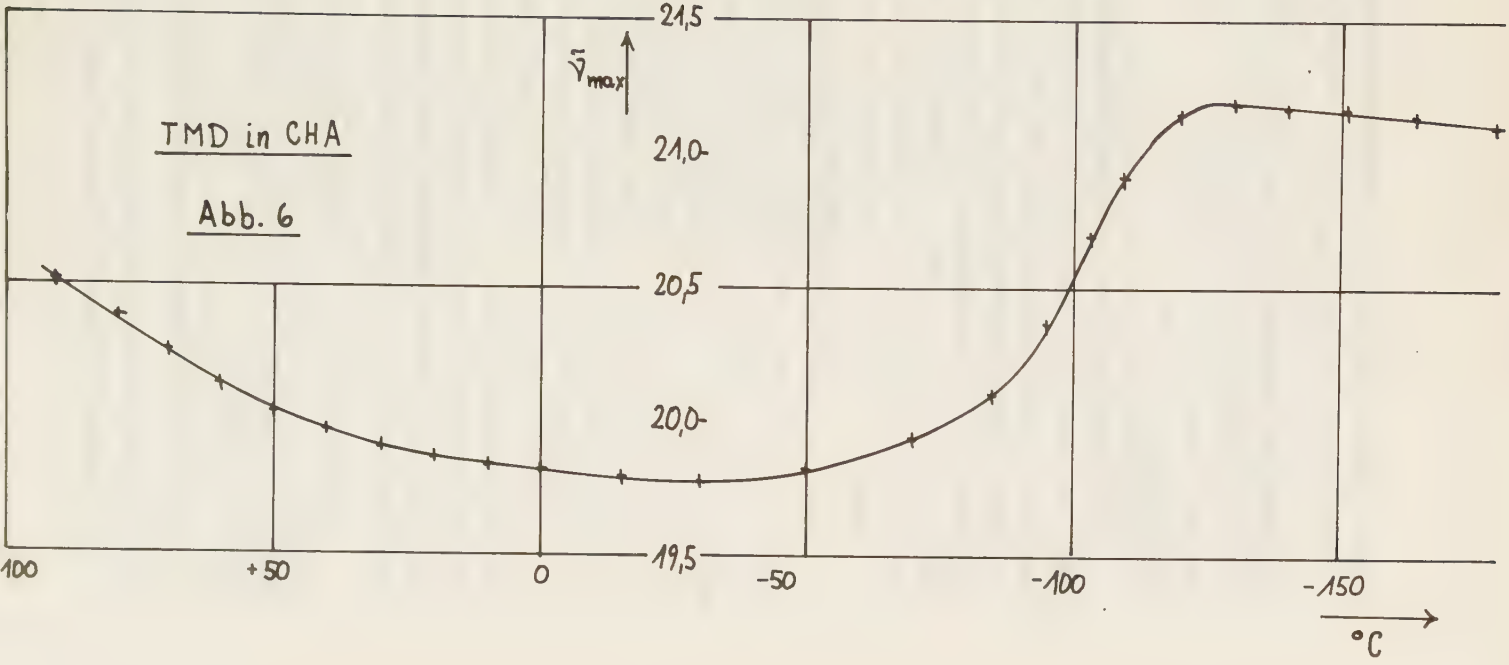

TMD in Triacetin
Abb. 4
ν_{max}
21,5
21,0-
20,5
20,0-
19,5
+100°
+50°
0
-50°
-100°
-150°
°C

Abb. 5

TMD in CHA



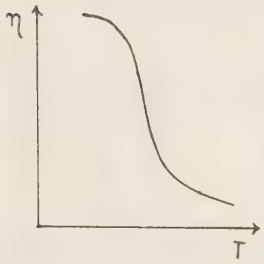

TMD in CHA
Abb. 6
$\tilde{\nu}_{max}$
21,5
21,0
20,5
20,0
19,5
100
+50
0
-50
-100
-150
°C

eingezeichnet). Um die genaue Temperaturabhängigkeit zu bekommen, ist auch hier $\nu_{max} = f(T)$ aufgetragen (Abb. 4).

Denselben typischen Verlauf beobachtet man auch in CHA (Abb. 5 und 6).

Zur Viskosität

Da offensichtlich das glasige Erstarren des Lösungsmittels, oder anders ausgedrückt, die starke Viskositätsänderung, von entscheidendem Einfluß auf die Farbverschiebung ist, wäre es naheliegend, nach einem Zusammenhang zwischen Viskosität und Fluoreszenzmaximum zu suchen. Man muß allerdings beachten, daß im Falle breiter Elektronenbanden die Lage des Maximums keine große physikalische Bedeutung hat. Die eigentlich interessierende Größe ist der reine $0'$-0 - Übergang. Bei Flüssigkeiten, die sich unter den Schmelzpunkt unterkühlen lassen, wächst die Viskosität zuerst langsam, dann außerordentlich schnell, um schließlich, nachdem die Flüssigkeit hart und spröde geworden ist, wieder langsamer mit sinkender Temperatur zu wachsen. In diesem Intervall durchläuft der Stoff Viskositätswerte, die von ungefähr 1 bis 10^{13} wachsen. Je höher die Temperatur des Schmelzpunktes liegt, umso breiter wird auch das Intervall der viskosen Zustände sein. Diese Tatsache spielte auch eine Rolle bei der Wahl unserer Lösungsmittel.



Die Viskosität des Triacetins wurde gemessen, allerdings nur bis zu -45° C herab.[1] Bei noch tieferer Temperatur wird die Viskosität dann zur experimentellen Bestimmung bereits zu groß.

Auch für CHA hören die Messungen bereits vor dem eigent-

---

1) G. Tammann, W. Hesse, Z. anorg. Chem. 156, 245 (1926)

lich interessierenden Temperaturbereich auf.[1)]

Die angeführten Spektren beziehen sich alle auf die Grundform A des Bianthrons. Experimentell sehr erschwerend wirkt sich der Umstand aus, daß ungefähr in demselben Temperaturgebiet, in dem eine starke Blauverschiebung vor sich geht, auch die photochrome Umwandlung stattfindet. Man kann in diesem Gebiet dann nur noch die Fluoreszenz des im Umwandlungsgleichgewicht verbleibenden Restanteils der Form A messen (B oder C fluoresziert in diesem Spektralgebiet nicht). Die Folge davon ist, daß in dem Temperaturgebiet, wo eine photochrome Umwandlung möglich ist, man nur noch geringe Fluoreszenzintensitäten der Form A messen kann.

1.3 Allgemeine theoretische Grundlagen

Allgemein rücken bei einer Temperaturerniedrigung Absorptions- und Fluoreszenzbande einander näher. Sie nähern sich beide dem reinen $0'$-0 - Übergang. Mit abnehmender Temperatur nehmen die Besetzungszahlen für die höheren Schwingungsterme in beiden Elektronenzuständen ab.

Je nachdem der Grundzustand oder der Anregungszustand durch einen Lösungsmitteleffekt stärker erniedrigt wird, beobachtet man eine Blau- oder eine Rotverschiebung der Absorption.

Beim Bianthron beobachtet man mit sinkender Temperatur eine schwache Rotverschiebung des Absorptionsspektrums ($100 - 200\ cm^{-1}$). Abb. 7 veranschaulicht dies für TMD in Triacetin. Abb. 8 dasselbe für TMD in CHA.

Die Emission findet stets aus dem untersten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes statt. Mit sinkender Temperatur werden nun auch im Grundzustand immer mehr die untersten Schwingungsniveaus bevorzugt. Dies bedingt eine

---

1) W. Hückel, H.W. Wunsch, J. prakt. Chem. 142, 225 (1935)

Absorption

Abb. 7

TMD in Triacetin

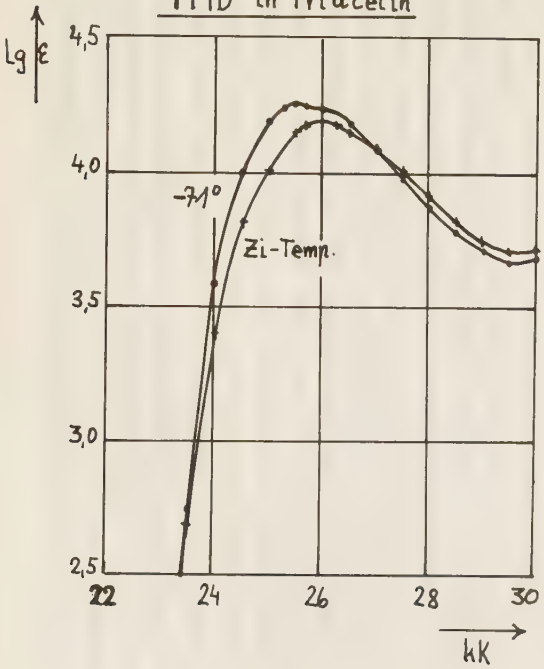
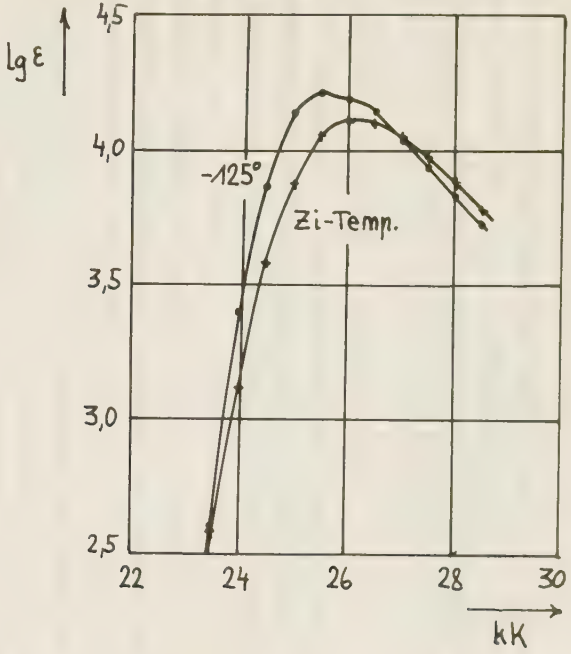


Abb. 8

TMD in CHA



schwache Blauverschiebung der Fluoreszenzbande mit sinkender Temperatur (100 - 200 cm^{-1}).

Von dieser geringen Blauverschiebung ist die wesentlich stärkere des Bianthrons um ca 1 500 cm^{-1} beim glasigen Erstarren des Lösungsmittels streng zu unterscheiden.

Natürlich überlagert sich beim Bianthron auch der erste Effekt der starken Blauverschiebung. Dieser soll uns jedoch hier nicht interessieren.

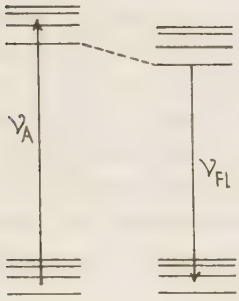
Die beobachtete starke Blauverschiebung tritt nur im Emmissionsspektrum auf, dagegen nicht im Absorptionsspektrum. Dies ist sehr wesentlich! Die spektrale Verschiebung ist außerdem zu groß, als daß sie nur von einer Umbesetzung der Schwingungsniveaus herrühren könnte. Dies bedeutet, daß vorwiegend das Energieniveau des Anregungszustandes und nicht das des Grundzustandes beim glasigen Erstarren verändert wird. Es soll deshalb nochmals ausdrücklich betont werden, daß der erste Effekt seine Parallele im Absorptionsspektrum hat, der zweite dagegen nicht.

Zur Erklärung ist es notwendig, das System "Molekül + umgebende Solvensmoleküle" als energetische Einheit zu betrachten. Besitzt das gelöste Molekül ein endliches Dipolmoment, so tritt eine Orientierungspolarisation[1)] der umgebenden Solvensmoleküle ein. Die Relaxationszeiten für die Dipolorientierung bei Raumtemperatur liegen etwa zwischen 10^{-10} bis 10^{-12} sec. Die eigentlichen Absorptions- und Fluoreszenzprozesse verlaufen innerhalb einer Zeitspanne von größenordnungsmäßig 10^{-15} sec. Die Lebensdauer des Anregungszustandes liegt i. allg. bei 10^{-8} sec. Der Orientierungszustand der Solvensmoleküle bleibt also während eines Übergangs praktisch unverändert. Die Absorption führt das System in einen "Franck-Condon-Anregungszustand", in dem die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels die gleiche ist wie im Grundzustand.

---

1) E. Lippert, Z. Elektrochem. 61, 962 (1957)

Im angeregten Zustand wird das Dipolmoment μ_e normalerweise verschieden sein von dem im Grundzustand (μ_g). Während der Lebensdauer des Anregungszustandes (10^{-8} sec) reorientieren sich die Solvensmoleküle. Die Energie des Systems sinkt in bezüg auf μ_e auf die des Gleichgewichtszustandes der Orientierung ab. Das Molekül emittiert aus diesem Gleichgewichtszustand in einen "Franck-Condon-Grundzustand", aus dem das System in den ursprünglichen Ausgangszustand zurückkehrt. Mit sinkender Temperatur und damit einhergehender zunehmender Viskosität werden die Relaxationszeiten für die Dipolorientierung größer; schließlich gleich groß wie die Lebensdauer des Anregungszustandes. Der Gleichgewichtszustand der Orientierung wird dann nur noch unvollkommen erreicht. Wenn das Lösungsmittel vollkommen glasig erstarrt ist, können sich die Solvensmoleküle überhaupt nicht mehr orientieren.



1.4 Anwendung aufs Dianthron

Beim Dianthron hat nun nach Messungen von Kortüm und Buck[1] das Dipolmoment im Grundzustand den Wert 0.

Eine Änderung des Dipolmomentes bei der Anregung beobachtet man besonders bei Verbindungen mit N- und O-Atomen mit nichtbindenden Elektronenpaaren. Dies ist eine Folge der Beteiligung der n-Elektronen an der Konjugation der π-Elektronen. Die Lichtabsorption in der Carbonylbande spaltet die C-O-Bindung auf, so daß ein einzelnes Elektron am O sitzt, während das andere mit den π-Elektronen des Kohlenstoffs in Resonanz treten kann. Die positive Ladung

---

1) G. Kortüm, M. Buck, Z. Elektrochem. 60, 53 (1956)

wird also durch Resonanz auf das Kohlenstoffgerüst verteilt.

Durch diese Ladungstrennung entsteht im Anregungszustand ein endliches Dipolmoment μ_e.

Wir haben also beim Bianthronmolekül den Fall vorliegen, daß im Grundzustand kein Dipolmoment vorliegt ($\mu_g = 0$), also auch keine Orientierungspolarisation auftritt.

Im ersten Anregungszustand haben wir dagegen ein endliches Dipolmoment ($\mu_e \neq 0$) und dessen Energie wird durch Orientierungspolarisation, dann innerhalb der Lebensdauer (10^{-8} sec) des angeregten Zustandes erniedrigt. Beim Einfrieren der Solvensmoleküle ist diese Energieerniedrigung unmöglich. Die Folge ist eine Blauverschiebung.

Gegen höhere Temperaturen zu beobachtet man ebenfalls eine (allerdings wesentlich schwächere) leichte Blauverschiebung. Diese rührt vom mit steigender Temperatur zunehmenden desorientierenden Einfluß der Temperaturbewegung her, die der Orientierung der Solvensmoleküle entgegenwirkt.

An 2-Acetylanthracen, Phthalimiden und zahlreichen anderen Farbstoffen beobachtet man dieselben Erscheinungen.[1] Beim glasigen Erstarren des Lösungsmittels treten an Phthalimiden sogar Blauverschiebungen bis zu 4 000 cm^{-1} auf, also noch wesentlich größere als beim Bianthron.

Mit abnehmender Temperatur werden die Fluoreszenzbanden schmäler, besonders stark beim glasigen Erstarren des Lösungsmittels. Dies ist eine allgemein beobachtete Erscheinung.

Kühlt man eine TMD-Lösung völlig im Dunkeln ohne irgendwelche Bestrahlung auf die Temperatur ab, bei der er-

---

1) L.G. Pikulik, M.A. Solomakho, Opt.a.Spectr. 8, 176 (1960)
A.S. Cherkasov, G.I. Dragnera, " " " 10, 238 (1961)

fahrungsgemäß die blaue Fluoreszenz auftritt, so erscheint beim Freigeben des Anregungslichtes, ohne irgend welche Wartezeit s o f o r t die kräftige kornblumenblaue Fluoreszenz in ihrer vollen Intensität. (Abgesehen natürlich von der üblichen Induktionsperiode von 10^{-8} sec).

Es ist deshalb nicht zulässig diese blaue Fluoreszenz auf die photochrome Form zurückführen zu wollen.[1] Denn erstens wird die photochrome Form erst im Laufe der Bestrahlung gebildet, müßte also zunächst noch anwachsen bis zu einem Sättigungswert.

Zum anderen kann man die Lösung so weit abkühlen, daß überhaupt keine photochrome Umwandlung mehr möglich ist. Trotzdem erscheint sofort bei Anregung die blaue Fluoreszenz, ohne vorherige Bestrahlung der Lösung während des Abkühlens.

Schließlich liegt diese Fluoreszenz kürzerwellig als die Absorptionsbande der photochromen Form!

1.5 Zur Fluoreszenz der Form C

Bei den bisherigen Betrachtungen handelte es sich stets um die Fluoreszenz der Grundform A.

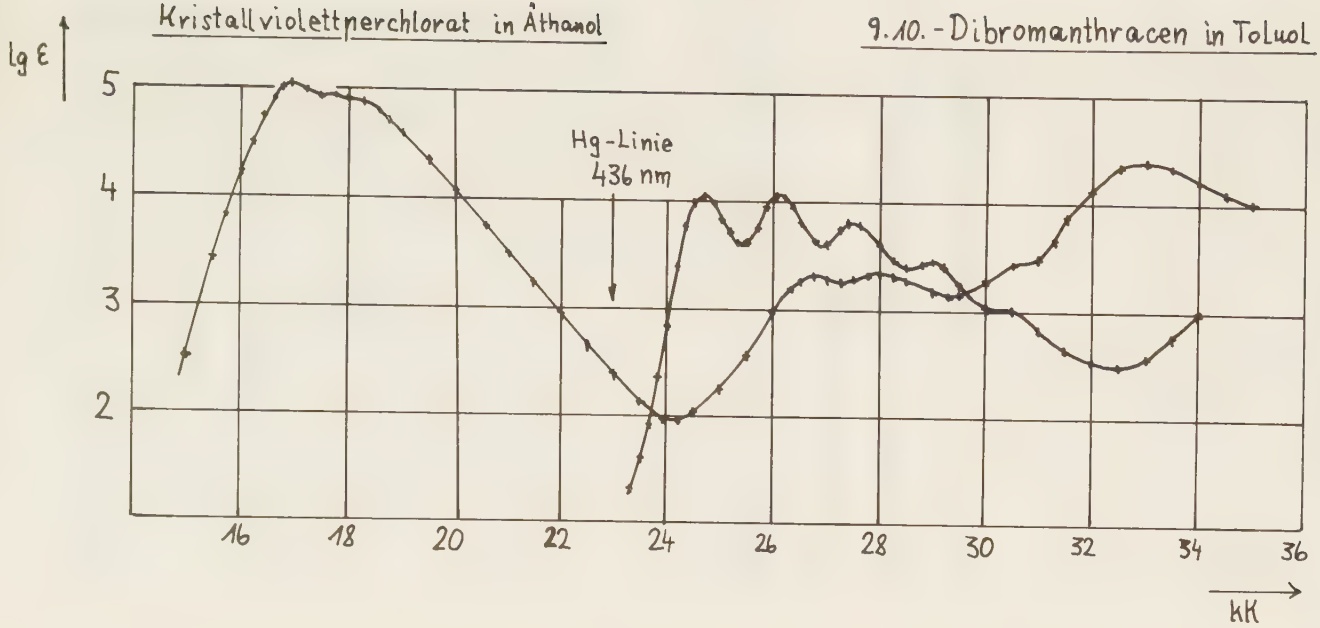
Um eine eventuelle Fluoreszenz der Form C zu erhalten, wäre es notwendig mit einer Wellenzahl von ungefähr 23 kK anzuregen. Die Fluoreszenz müßte man bei ca 18 - 20 kK erwarten. In diesem Bereich absorbiert die Form B. Außerdem darf nicht vergessen werden, daß die leichte Umwandlung dieser verschiedenen Molekülformen ineinander, nach allen Erfahrungen eine strahlungslose Desaktivierung der Anregungsenergie sehr erleichtert.

Experimentell sind wir so vorgegangen: Eine TMD-Lösung in Triacetin wurde beim Abkühlen mit dem Licht der Hg-Linie bei 366 nm bestrahlt, also unter Bedingungen, bei denen normalerweise eine starke Umwandlung stattfindet. Zur Fluor-

---

1) W. Hess, Dissertation 1958, Tübingen

Abb. 9


Kristallviolettperchlorat in Äthanol
9.10.-Dibromanthracen in Toluol
lg ε
5
4
3
2
Hg-Linie
436 nm
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
kK

eszenzanregung bei -80° C benützten wir die Hg-Linie bei 436 nm. Als Filter diente uns zur Aussonderung dieser Linie eine 1 cm dicke Lösung aus Kristallviolett und 9.10-Dibromanthracen[1] (Spektren in Abb. 9).

Unter diesen Bedingungen konnte mit der verwendeten Apparatur keine Fluoreszenz einer Form C gefunden werden.

2.0 KINETISCHE MESSUNGEN

2.1 KINETISCHE MESSUNGEN MIT HILFE DER FLUORESZENZ

Intensität-Zeit-Geraden

Bestrahlt man eine TMD-Lösung bei einer geeigneten Temperatur, so findet die Umwandlung von A nach (B+C) statt. Erniedrigt man die Temperatur, so verlangsamt sich die Umwandlung, um schließlich bei weiterer Abkühlung ganz einzufrieren.

Wir versuchten nun die Umwandlungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Als Maß dafür diente uns die Fluoreszenz-Intensität der Form A. Sie ist der Konzentration c_A direkt proportional. Indirekt erfährt man so auch die Konzentration an gebildetem (B+C).

Wir führten die Messungen in den drei genannten Lösungsmitteln AÄE, Triacetin und CHA aus (Abb. 10, 11 und 12). Als Ordinate ist log I = log c_A aufgetragen. Die Fluoreszenzintensität zur Zeit t = 0 ist willkürlich = 100 (bzw. log 2) gesetzt. Auf der Abszisse ist die Bestrahlungszeit in Minuten aufgetragen.

Bei der Fluoreszenzmessung ist Bestrahlung und Anregung dasselbe. Das ist in diesem Falle sehr günstig.

---

1) A. Burawoy, A.G. Roach, Nature 181, 762 (1958)

Abb. 10

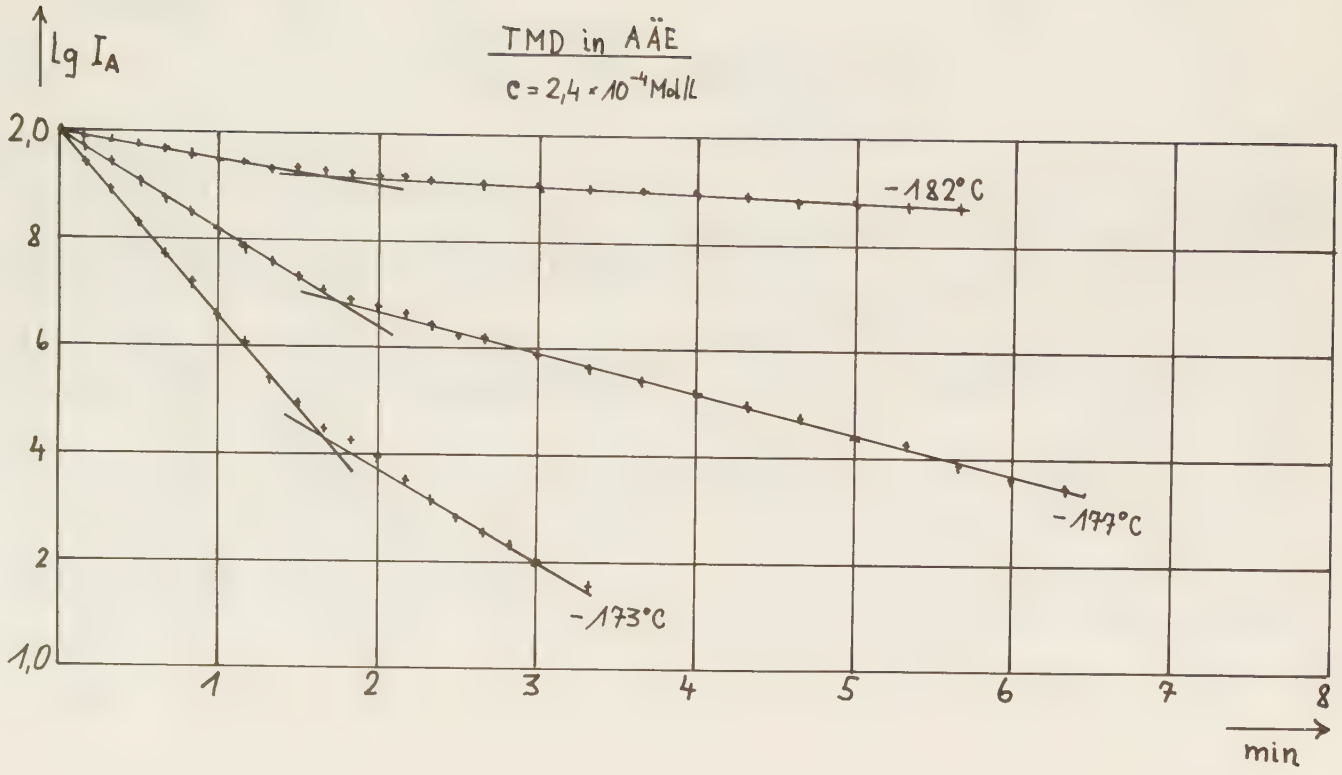

lg I_A
TMD in AÄE
$c = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol/L
2,0
8
6
4
2
1,0
1
2
3
4
5
6
7
8
min
-182°C
-177°C
-173°C

Abb. 11

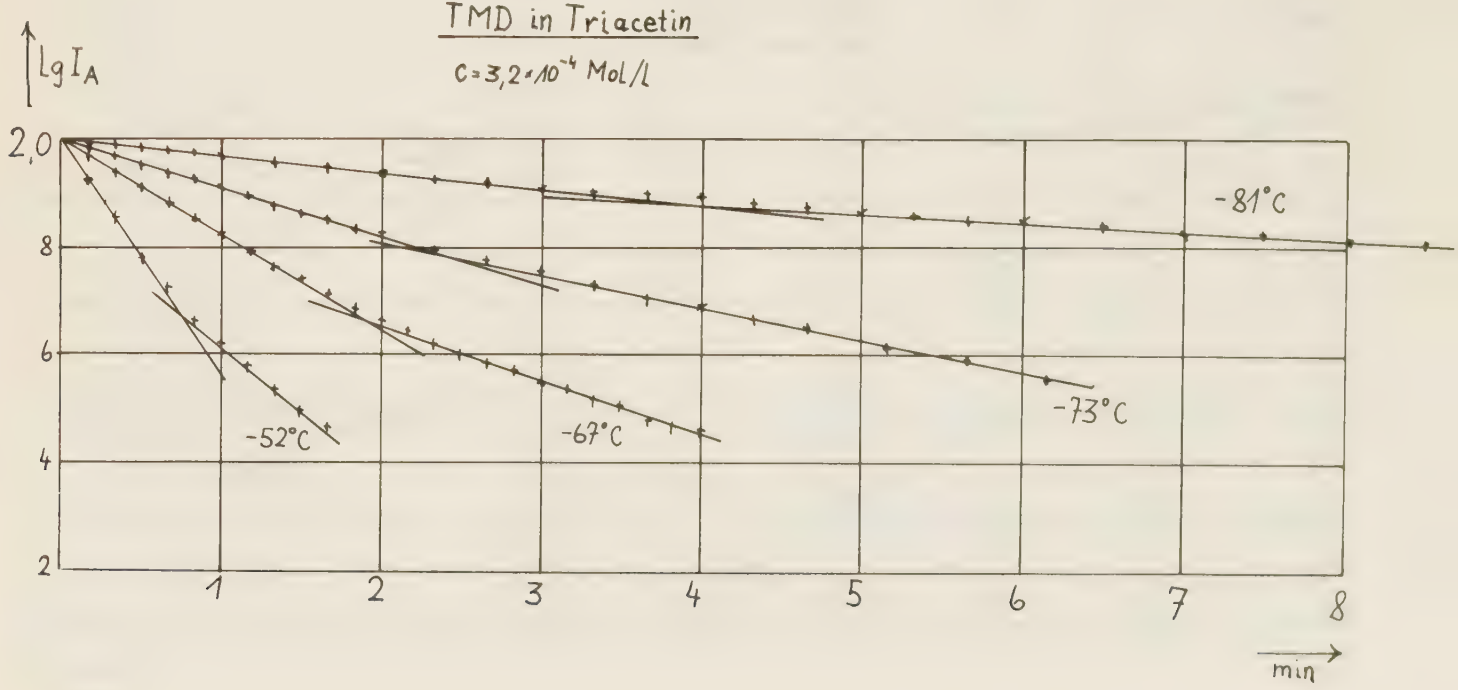
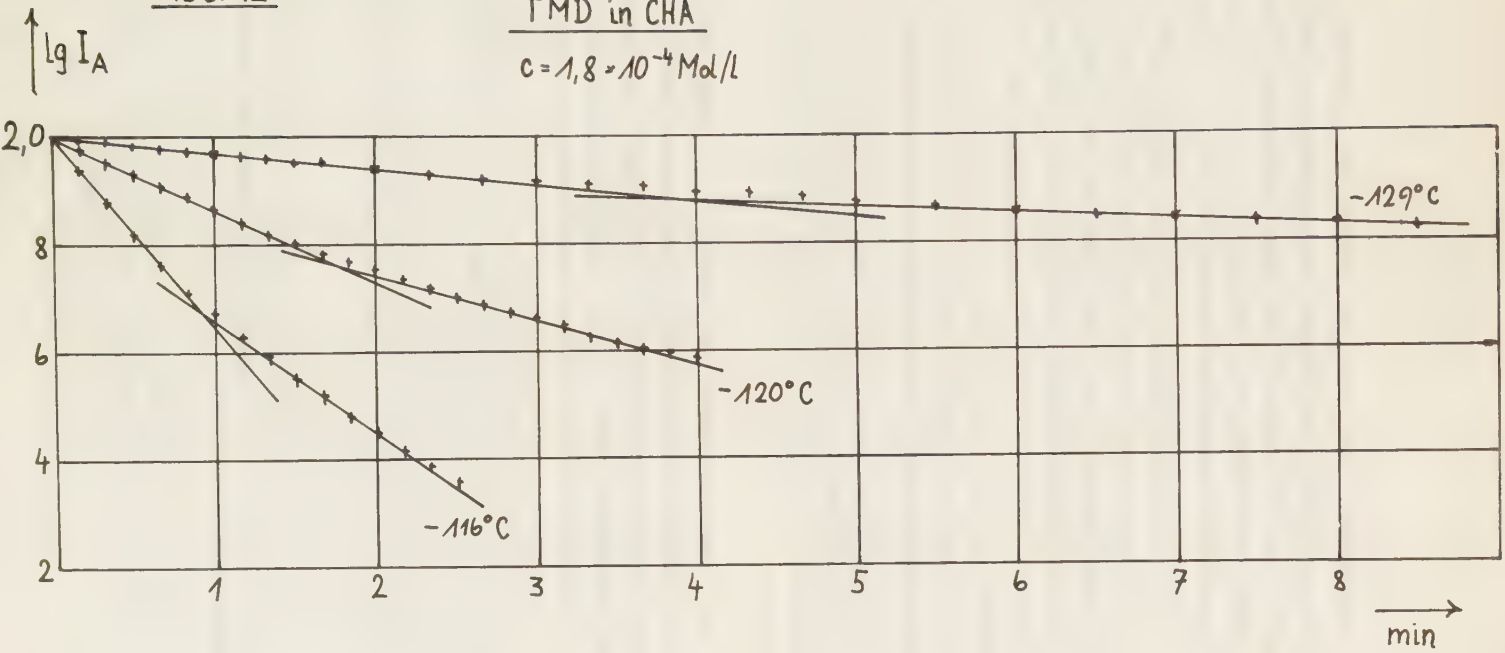

TMD in Triacetin
c = 3,2 · 10⁻⁴ Mol/l
lg I_A
2,0
8
6
4
2
1
2
3
4
5
6
7
8
min
-81°C
-73°C
-67°C
-52°C

Abb. 12

TMD in CHA

$c = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l



Zur Zeit t = 0 gibt man einfach den Lichtweg von der Quecksilberlampe zur Fluoreszenzküvette frei und liest in regelmäßigen Zeitintervallen die Fluoreszenz-Intensitäten ab. (Die Wellenlängentrommel am Monochromator ist aufs Fluoreszenz-Maximum eingestellt.)

Aus den Diagrammen entnimmt man, daß es sich bei dieser photochemischen Umwandlung zunächst um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Es liegen Geraden vor. Man sieht, daß eindeutig ein Knickpunkt auftritt. Einen solchen beobachtet man dann, wenn zwei Reaktionen 1. Ordnung nacheinander ablaufen.

Ein ähnlicher Fall liegt z.B. bei der photochemischen Reaktion des 2-(2',4'-Dinitrobenzyl)-pyridins vor.[1)]

Während in unserem Falle die Reaktion wegen des viskosen Lösungsmittels langsam abläuft, wird bei dem Pyridinabkömmling die Reaktion durch Adsorption am Standard verlangsamt.

Aus den Diagrammen läßt sich noch einiges weitere herauslesen: Die obere Gerade ist bei einer Temperatur aufgenommen, bei der gerade noch — wenn auch sehr langsam — eine Umwandlung möglich ist. Einige Grade tiefer findet trotz intensiver Bestrahlung keine Umwandlung mehr statt.

Bei höherer Temperatur konnte nicht mehr gemessen werden, da dann für die Methode des Punkt für Punktmessens die Reaktion zu rasch verläuft.

Es fällt auf, daß die Umwandlung selbst bei relativ niedrigen Temperaturen (bzw. sehr hoher Viskosität) noch sehr rasch verläuft.

Die in den Diagrammen angegebenen Geraden sind nur ein kleiner Teil von denen, die tatsächlich gemessen wurden. Bei allen trat jedoch ganz eindeutig ein Knick-

---

1) G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler, S.B. Bailey, J. Phys. Chem. 66, 2439 (1962)

punkt auf. Die angeführten Geraden (bzw. Temperaturen) wurden so ausgewählt, daß sie den fraglichen Temperaturbereich annähernd gleichmäßig überdecken.

In AÄE ist dieses Temperaturintervall sehr schmal. Es kommt in diesem Falle bei der Messung auf äußerst gute Temperaturkonstanz an.

Der auftretende Knickpunkt könnte eventuell noch folgendermaßen erklärt werden:
Im zweiten Teil der Reaktion werden Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend. An der Vorderseite der Küvette, worauf der Lichtbogen der Hg-Lampe abgebildet wird, wird das Umwandlungsgleichgewicht schneller erreicht. Nach dem Knickpunkt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusionsgeschwindigkeit, mit der noch nicht umgewandelte Moleküle der Grundform A aus den weniger stark bestrahlten Partien der Küvette nach vorne diffundieren.

Aktivierungsenergien, Geschwindigkeitskonstanten

Trägt man von diesen Intensität-Zeit-Geraden log tgα des Neigungswinkels gegen 1/T auf, so erhält man die Aktivierungsenergie.

In Abb. 13, 14 und 15 ist dies für TMD in AÄE, in Triacetin und in CHA durchgeführt. Man sieht daraus, daß die Punkte auf einer Geraden liegen. In den folgenden Tabellen sind die Meßwerte angegeben. Es wurden dabei wesentlich mehr Werte gemessen, als aus den vorhergehenden Abbildungen entnommen werden kann.

Die Geschwindigkeitskonstante erhält man aus:

$$k = - \frac{2.30 \, \Delta \log I}{\Delta t}$$

Es wurde für $\frac{\Delta \log I}{\Delta t}$ jeweils der Wert für log tgα eingesetzt.

Abb. 13

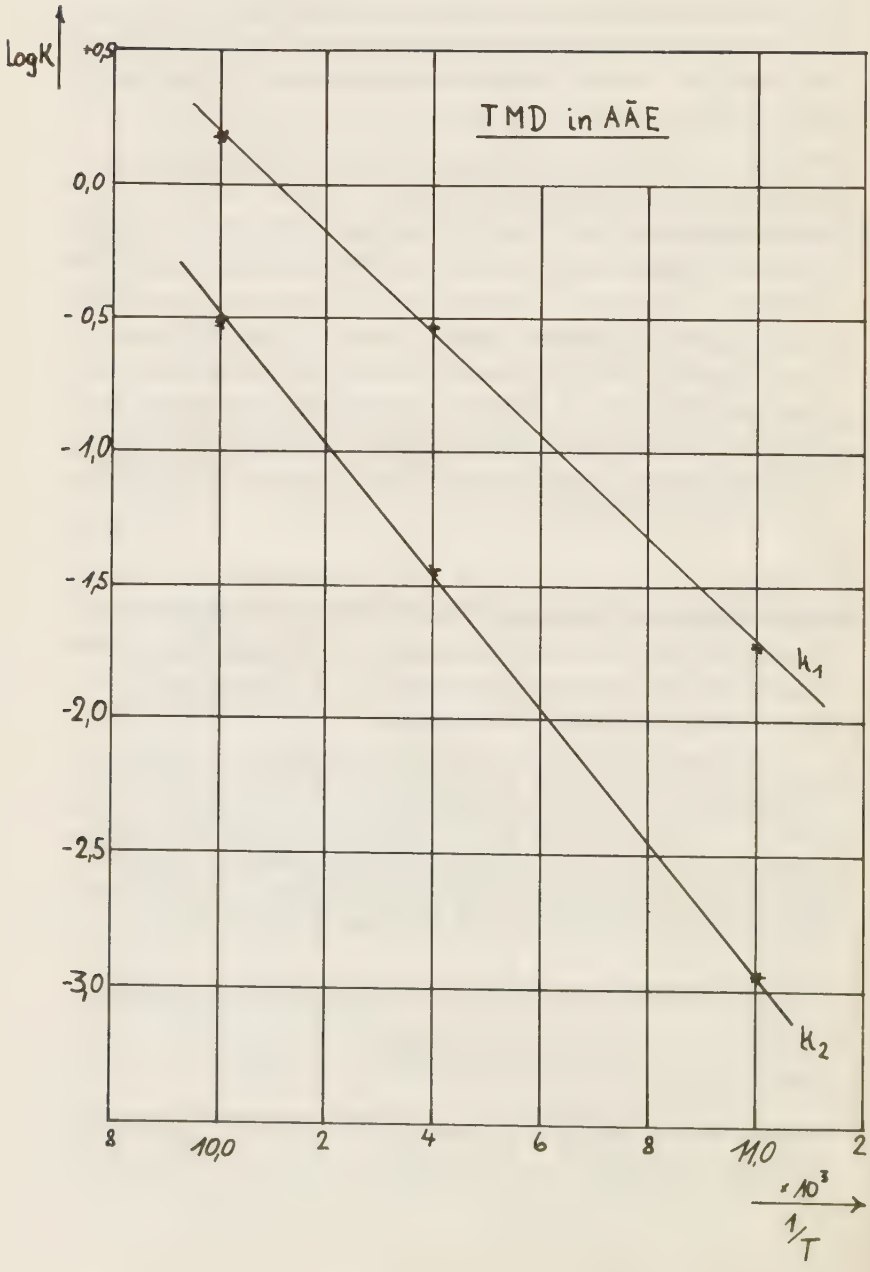

LogK
+0,5
0,0
- 0,5
- 1,0
- 1,5
-2,0
-2,5
-3,0
TMD in AÄE
k_1
k_2
8
10,0
2
4
6
8
11,0
2
$\times 10^3$
$\frac{1}{T}$

Abb. 14

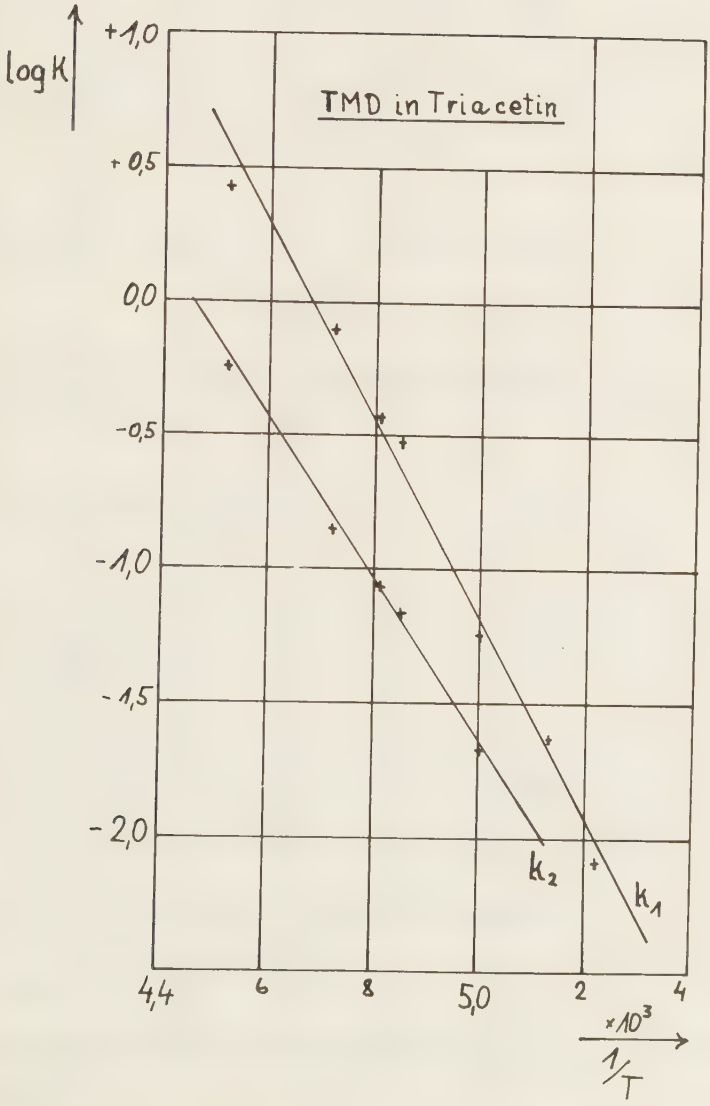
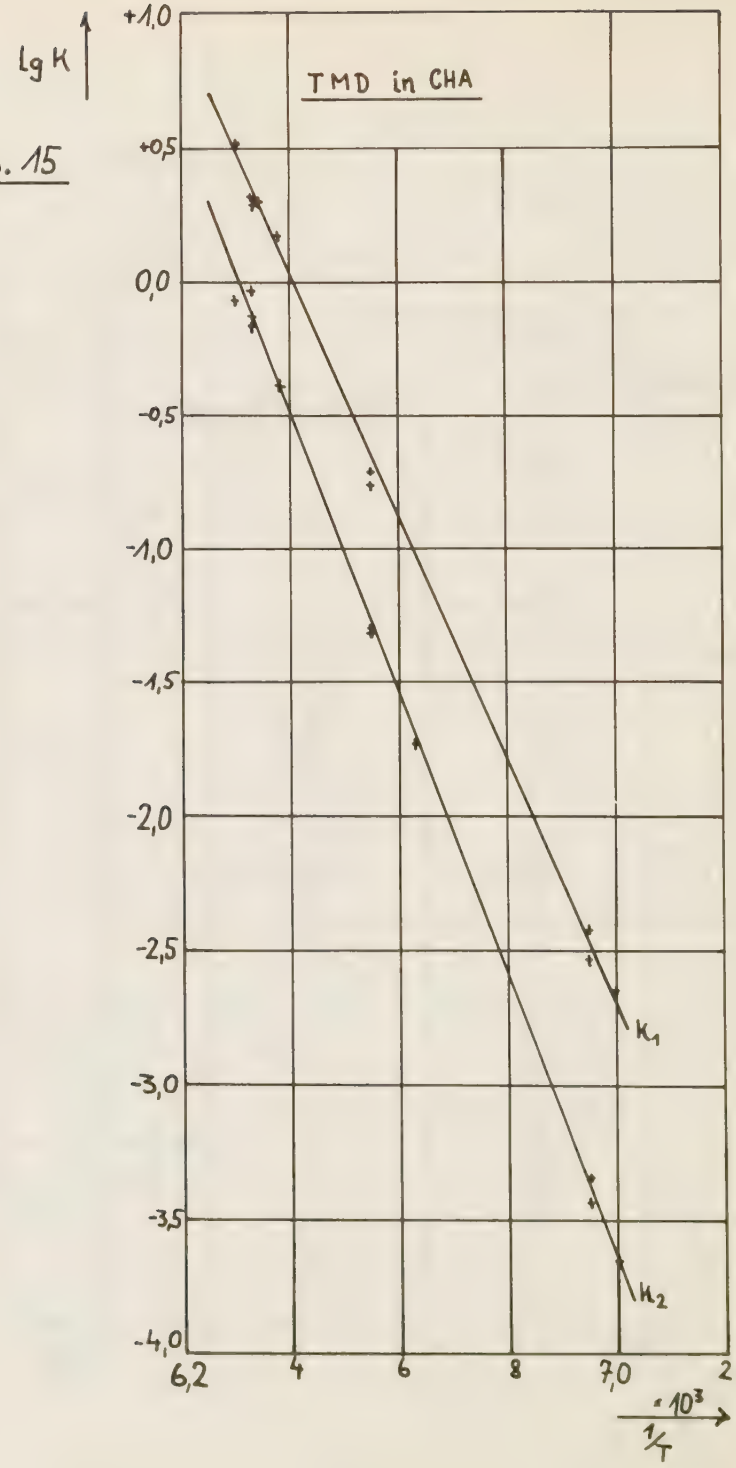


Abb. 15


lg K
TMD in CHA
+1,0
+0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
-2,0
-2,5
-3,0
-3,5
-4,0
6,2
4
6
8
7,0
2
· 10³
1/T
K1
K2

TMD in AÄE

°K	$\measuredangle\alpha_1$	$\measuredangle\alpha_2$	log k_1	log k_2	k_1/min	k_2/min
91	10°	3°	- 0.75	- 1.28	- 1.73	- 2.95
96	30°	13°	- 0.24	- 0.64	- 0.55	- 1.46
100	50°	30°	+ 0.08	- 0.22	+ 0.18	- 0.51

E_1 = 8,7 Kcal/Mol
E_2 = 11,3 " "

TMD in CHA

°K	$\measuredangle\alpha_1$	$\measuredangle\alpha_2$	log k_1	log k_2	k_1/min	k_2/min
144	5°	2°	- 1.06	- 1.46	- 2.43	- 3.35
153	25°	15°	- 0.33	- 0.57	- 0.76	- 1.32
157	50°	34°	0.08	- 0.17	0.18	- 0.39
144	4,5°	1,8°	- 1.10	- 1.50	- 2.54	- 3.44
158	53°	41,5°	1.12	- 0.05	- 0.28	- 0.12
159	59°	43°	0.22	- 0.03	0.51	- 0.07
143	4°	1,5°	- 0.16	- 1.58	- 2.65	- 3.65
151	20°	10°	- 0.44	- 0.75	- 1.01	- 1.73
153	32°	16°	- 0.20	- 0.54	- 0.47	- 1.25
158	54°	44°	0.14	- 0.02	0.32	- 0.04
158	54°	40°	0.14	- 0.08	0.32	- 0.18
153	32°	15°	- 0.20	- 0.57	- 0.47	- 1.32

E_1 = 21 Kcal/Mol
E_2 = 24 " "

TMD in Triacetin

^{o}K	$\sphericalangle\alpha_1$	$\sphericalangle\alpha_2$	log k_1	log k_2	k_1/min	k_2/min
221	57°	38°	0.19	- 0.11	0.43	- 0.25
212	42°	23°	- 0.05	- 0.37	- 0.10	- 0.86
208	33°	19°	- 0.19	- 0.46	- 0.43	- 1.06
206	30°	17°	- 0.24	- 0.52	- 0.55	- 1.18
200	16°	10,5°	- 0,54	- 0.73	- 1.25	- 1.68
195	11°		- 0.71		- 1.64	
192	7°		- 0.91		- 2.10	

E_1 = 14 Kcal/Mol

E_2 = 17 Kcal/Mol

Die Aktivierungsenergien berechnen sich aus:

$$E = - \frac{2.30 \cdot R \cdot \Delta \log k}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}$$

Hierbei ist R = 1.986 cal/Mol.Grad

Zu den so berechneten Werten ist zu bemerken: Es handelt sich hier um die photochemische Hinreaktion der Umwandlung. Die von G. Bayer[1)] ebenfalls kinetisch untersuchte Rückreaktion ist dagegen eine Dunkelreaktion. Die Energie zur Umwandlung wird also in unserem Falle nicht durch thermische Energie aufgebracht, sondern durch das eingestrahlte Licht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt daher von der Bestrahlungsstärke, sowie der Geometrie der Optik und der Küvette ab. Es ist deshalb nicht zulässig, den berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien allzu viel Bedeutung beizumessen. Sie sind höchstens als Relativwerte zum Vergleich untereinander geeignet.

1) G. Bayer, Dissertation Tübingen 1962

2.2 KINETISCHE MESSUNGEN MIT HILFE DER ABSORPTION

Frühere Experimentatoren, die die photochrome Form durch Bestrahlen herstellen wollten, gingen so vor, daß sie eine TMD-Lösung einfach während des gesamten, langsamen Abkühlens bestrahlten (ca 20 min). Es wurde dann so weit abgekühlt, daß man annehmen konnte, es findet keine Umwandlung mehr statt. Aus den obigen Messungen geht hervor, daß noch bei viel tieferen Temperaturen eine Umwandlung stattfindet, als allgemein angenommen wurde. Außerdem verlaufen diese selbst bei sehr niedrigen Temperaturen viel rascher als erwartet.

Es ist durch diese Fluoreszenz-Untersuchungen jetzt möglich, sich an Hand der Diagramme eine Temperatur auszusuchen, bei der die Umwandlung mit mäßiger Geschwindigkeit vor sich geht. Man kann dadurch die Reaktion sozusagen "unter Kontrolle" in gelenkter Weise ablaufen lassen.

Dies wurde in der Absorptionsküvette ausgeführt. Wir haben dabei die Extinktion als Funktion der Bestrahlungszeit an den Stellen des Spektrums gemessen (15 und 22 kK), an denen die B- und die C-Form maximal absorbiert. In regelmäßigen Intervallen wurde immer die Bestrahlung unterbrochen und rasch die Extinktion gemessen.

Zur Zeit t = 0 sei die vorhandene Konzentration der nicht umgewandelten Grundform A in Mol/l c_{oA}. Nach der Zeit t sollen c_x Mol/l A verschwunden sein, bzw. c_x Mol/l (B + C) gebildet sein. In diesem Zeitpunkt sind noch $c_{oA}-c_x$ Mol/l A vorhanden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gleich:

$$\frac{dc_A}{dt} = - k(c_{oA} - c_x)$$

Integriert: $c_x = c_{oA}(1 - e^{-kt})$

oder $$kt = \ln \frac{c_{oA}}{c_{oA} - c_x} \qquad (1)$$

Umgeformt ergibt (1):

$$\ln(c_{oA} - c_x) = - kt + \ln c_{oA} \qquad (2)$$

Die gemessenen Extinktionen sind nun den Konzentrationen an verschwundenem c_{oA}, bzw. gebildetem c_B oder c_C direkt proportional, d.h.

$$\ln\left[E_{oA} - (E_A + E_B)\right] = \ln E_{oA} - k_B t \qquad (3a)$$

bzw.

$$\ln\left[E_{oA} - (E_A + E_C)\right] = \ln E_{oA} - k_C t \qquad (3b)$$

bzw.

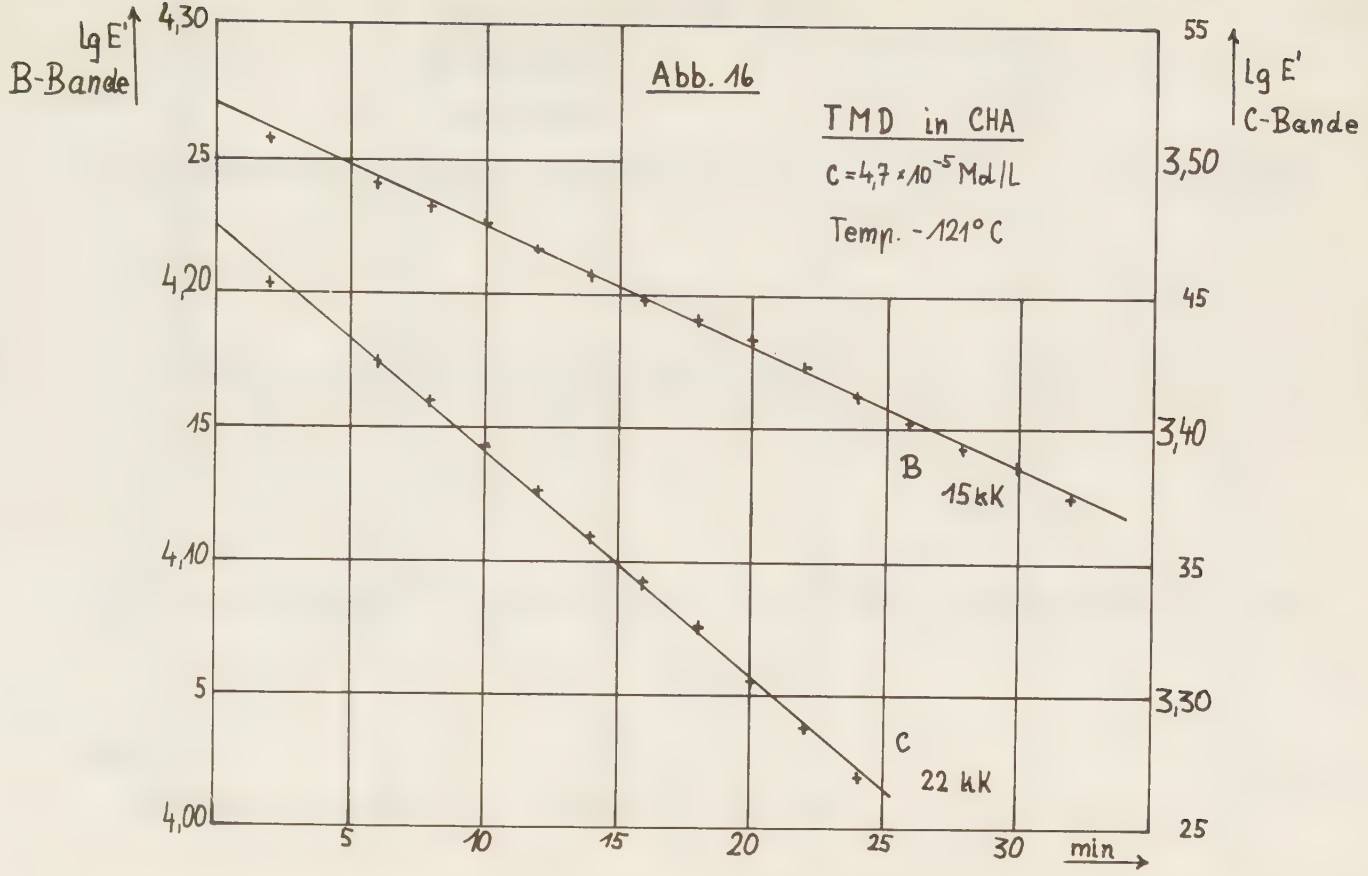
$$\ln E' = \ln E_{oA} - k_B t \qquad (4a)$$

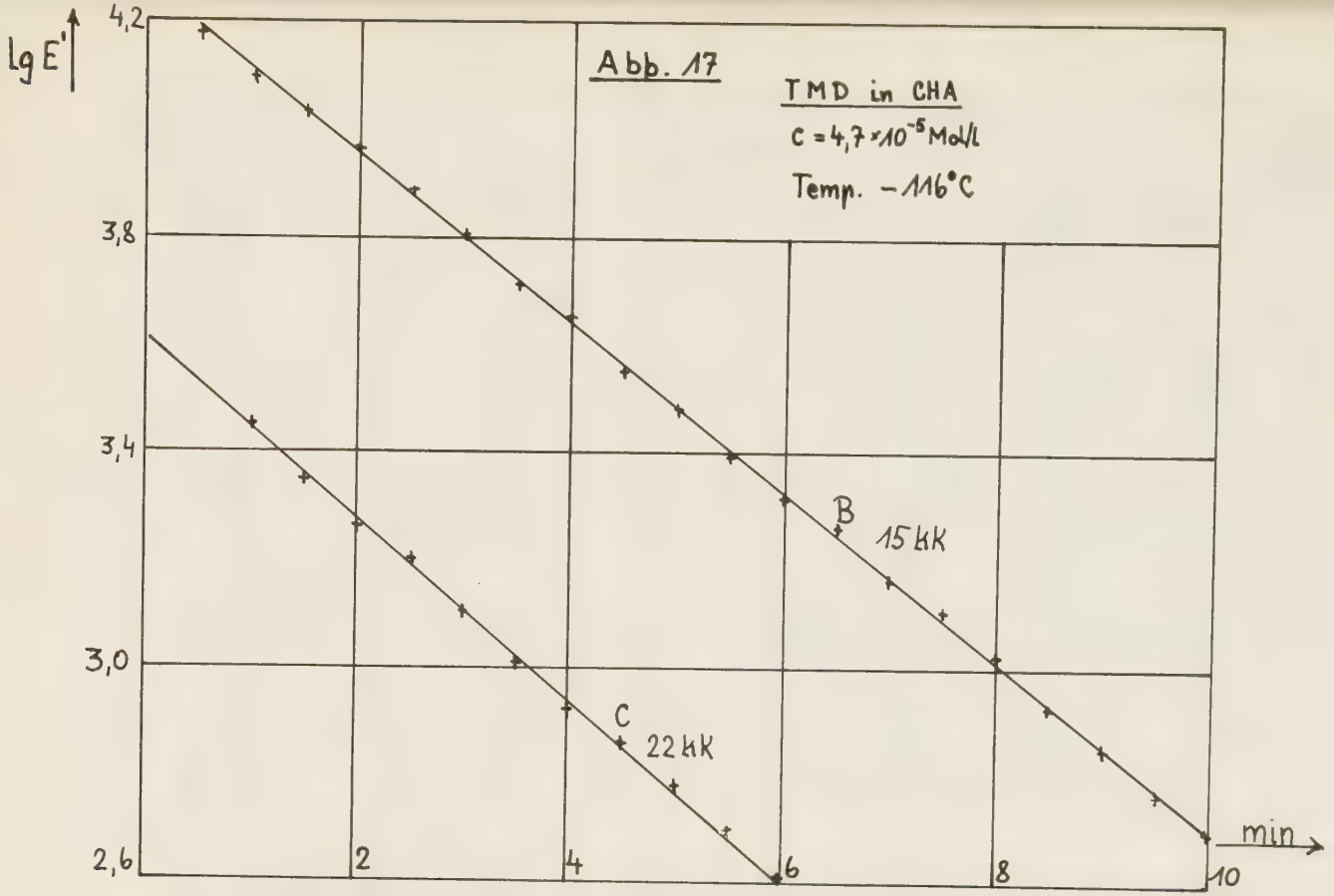
$$\ln E' = \ln E_{oA} - k_C t \qquad (4b)$$

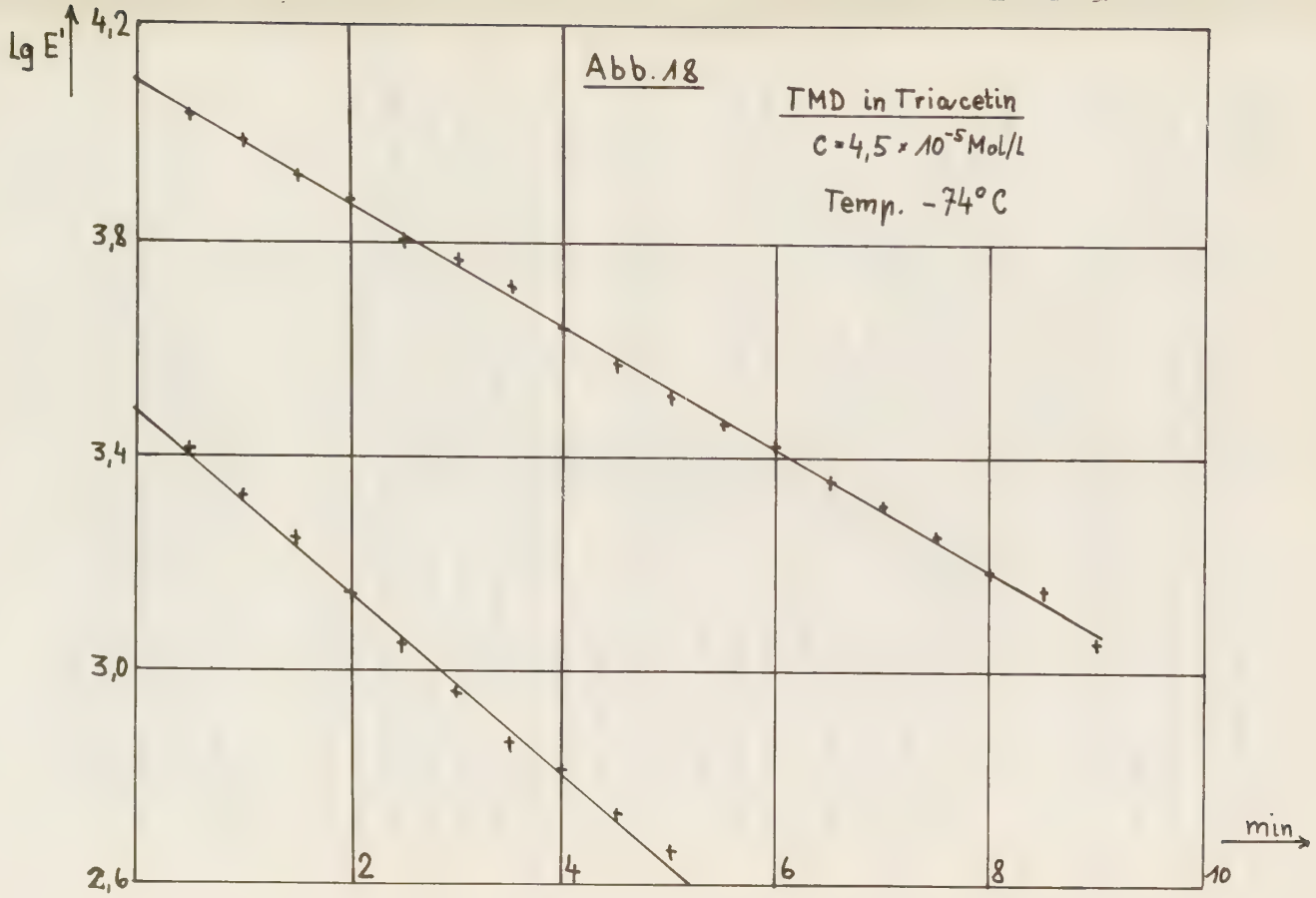
Gehören beide Banden zum gleichen Umwandlungsprodukt, so ist $k_B = k_C$, und man erhält parallele Geraden. Ist dies nicht der Fall, so gehört die B- und C-Bande verschiedenen Umwandlungsformen an. Man muß allerdings berücksichtigen, daß an der Stelle, wo C absorbiert, auch B bereits teilweise absorbiert. Dies bedeutet, auch wenn nur B und kein C gebildet wird, wächst die Extinktion (22 kK) dort ebenfalls mit der Bestrahlungszeit an, dann allerdings parallel mit der B-Bande (15 kK).

Aus Abb. 16 ersieht man, daß B- und C-Bande ganz verschiedene k-Werte besitzen. Die Reaktionsbedingungen sind hier so gewählt (relativ niedrige Temperatur), daß die Umwandlung nur sehr langsam vor sich geht. Am Ende der Messung ist noch lange nicht das Umwandlungsgleichgewicht erreicht.

In Abb. 17 verläuft entsprechend der höheren Temperatur die Reaktion wesentlich rascher. Daran, daß die Geraden beinahe parallel zueinander verlaufen,


lg E'
B-Bande
4,30
25
4,20
15
4,10
5
4,00
55
3,50
45
3,40
35
3,30
25
lg E'
C-Bande
Abb. 16
TMD in CHA
C = 4,7 × 10⁻⁵ Mol/L
Temp. - 121° C
B
15 kK
C
22 kK
5
10
15
20
25
30
min


lg E'
4,2
3,8
3,4
3,0
2,6
Abb. 17
TMD in CHA
c = 4,7 × 10⁻⁵ Mol/l
Temp. −116°C
B
15 kK
C
22 kK
2
4
6
8
10
min


Lg E'
4,2
3,8
3,4
3,0
2,6
Abb. 18
TMD in Triacetin
C = 4,5 × 10⁻⁵ Mol/L
Temp. -74° C
2
4
6
8
10
min

sieht man, daß fast nur B gebildet wird. Dies steht im Einklang damit, daß in CHA die höchsten Extinktionswerte der B-Bande von allen Lösungsmitteln beobachtet werden.

In Triacetin (Abb. 18) verlaufen die Geraden ebenfalls deutlich nicht parallel zueinander.

Da uns der Teil des Spektrums besonders interessierte, bei dem man annimmt, daß er den C-Banden zugehört, haben wir diesem Ausschnitt besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wir haben hier diskontinuierlich bestrahlt, um verschiedene Zwischenstadien aufzunehmen (Abb. 19), und zwar in Triacetin bei einer solchen Temperatur, bei der die Umwandlung langsam vonstatten geht. Es wurde jeweils nach kurzen Bestrahlungszeiten die Hg-Lampe entfernt und dann rasch der betreffende Ausschnitt des Absorptionsspektrums gemessen.

Dasselbe wurde auch in CHA (Abb. 20) ausgeführt. Man sieht, daß in beiden Fällen saubere isosbestische Punkte auftreten.

Experimentell erschwerend ist dabei der Umstand, daß man so tief abkühlen muß, daß das Lösungsmittel bereits glasig hart ist und es daher leicht springt. Es ist deshalb notwendig sehr vorsichtig und langsam abzukühlen. Bei höheren Temperaturen verläuft die Umwandlung noch zu rasch. Im Gegensatz zu den Durchsichtsmessungen, stört ein Sprung im "rigid solvent" bei den Fluoreszenzmessungen viel weniger.

Messungen in Äther und Essigester

Da in CHA und Triacetin als Lösungsmittel (im "rigid solvent") die C-Banden nur undeutlich hervortreten, führten wir die entsprechenden Messungen auch in Äther und Essigester aus.

Abb. 19

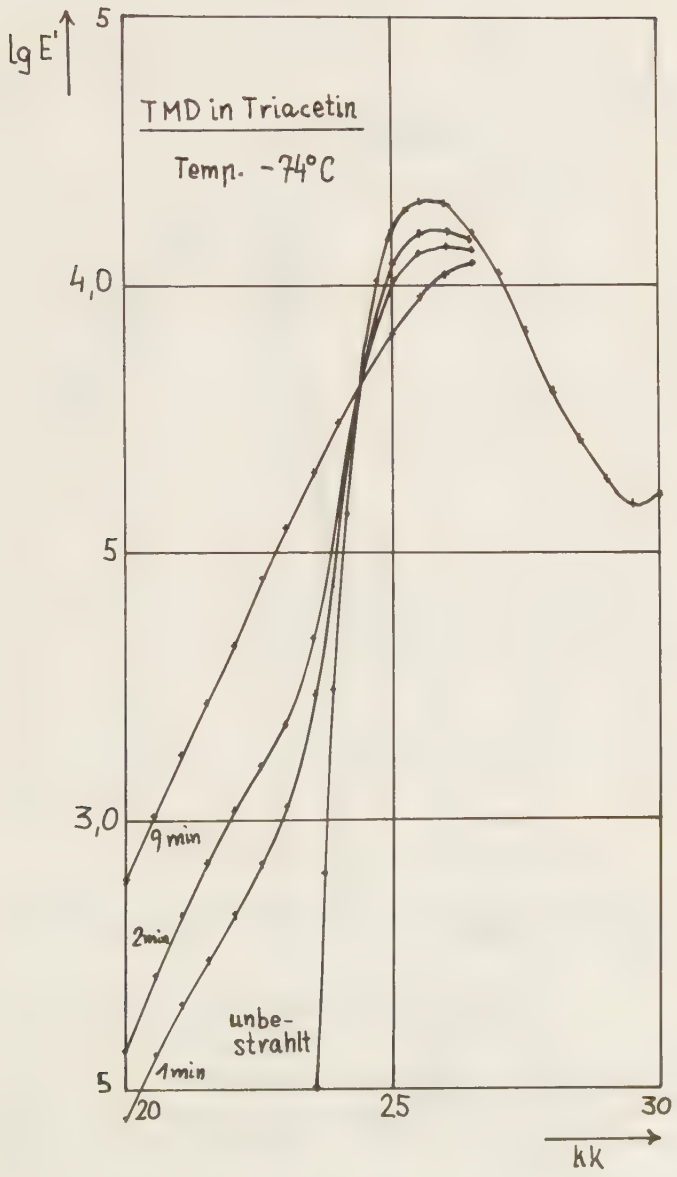
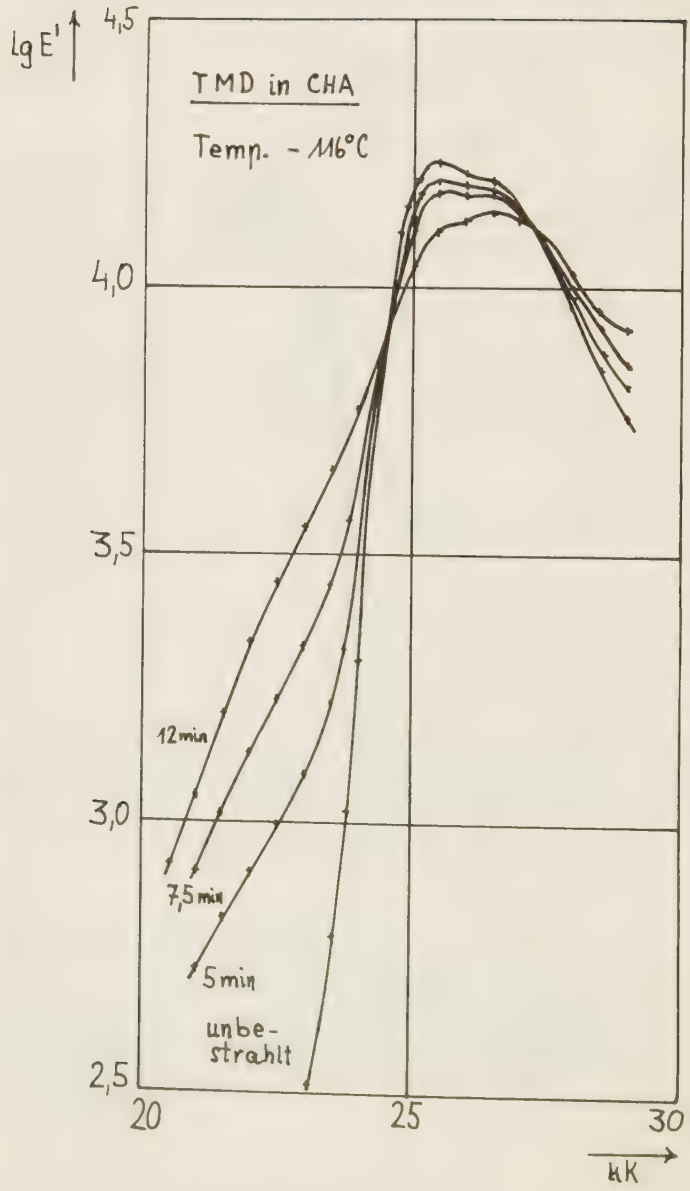

lg E'
5
TMD in Triacetin
Temp. -74°C
4,0
5
3,0
9 min
2min
unbe-
strahlt
1min
5
20
25
30
kk

Abb. 20


lg E'
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
TMD in CHA
Temp. - 116°C
12 min
7,5 min
5 min
unbe-
strahlt
20
25
30
kK

Diese Lösungsmittel erstarren nicht glasig, sondern es tritt am Schmelzpunkt normale Kristallisation ein. Die Reaktionstemperatur wählten wir wenige Grade über dem Schmelzpunkt. Das gesamte Absorptionsspektrum in diesen Lösungsmitteln wurde von G. Bayer[1)] bereits aufgenommen. Dieser beobachtete auch bereits, daß in Äther nach einer gewissen Bestrahlungsdauer die Extinktion der B-Bande zwar erwartungsgemäß immer noch weiter ansteigt, die C-Bande jedoch bereits vorher durch ein Maximum geht, also wieder abfällt.(Abb. 21)

Dasselbe beobachtet man nach längerer Bestrahlungszeit in Essigester (Abb. 22).

Man könnte daran denken, daß der Abfall der C-Bande hinter dem Maximum davon herrührt, daß eine teilweise Umwandlung der Form C in die Form B stattfindet.

In diesen beiden Lösungsmitteln wird in besonders auffälliger Weise demonstriert, wie die zeitlichen Änderungen der B- und C-Bande verschieden verlaufen.

Trägt man die Extinktionen in derselben Weise auf, wie dies für CHA und Triacetin als Lösungsmittel geschehen ist, so erhält man für die C-Banden wieder eine Gerade (im Anfangsteil der Kurve vor dem Maximum), jedoch nicht für die B-Banden (Abb. 21a, 22a). Dies demonstriert ebenfalls nochmals deutlich den verschiedenen Extinktionsverlauf beider Banden.

3.0 ABSORPTIONSSPEKTREN DES BESTRAHLTEN DIANTHRONS

3.1 Absorptionsspektrum der Formen (A+B+C)

In Abb. 23 ist das ganze Absorptionsspektrum von TMD in CHA nach Bestrahlung angegeben. Die Volumenkonzentration ist bei allen Absorptionsmessungen so berechnet, als ob keine Volumenkontraktion gegenüber der Lösung bei Raum-

1) G. Bayer, Dissertation Tübingen 1962

Abb. 21

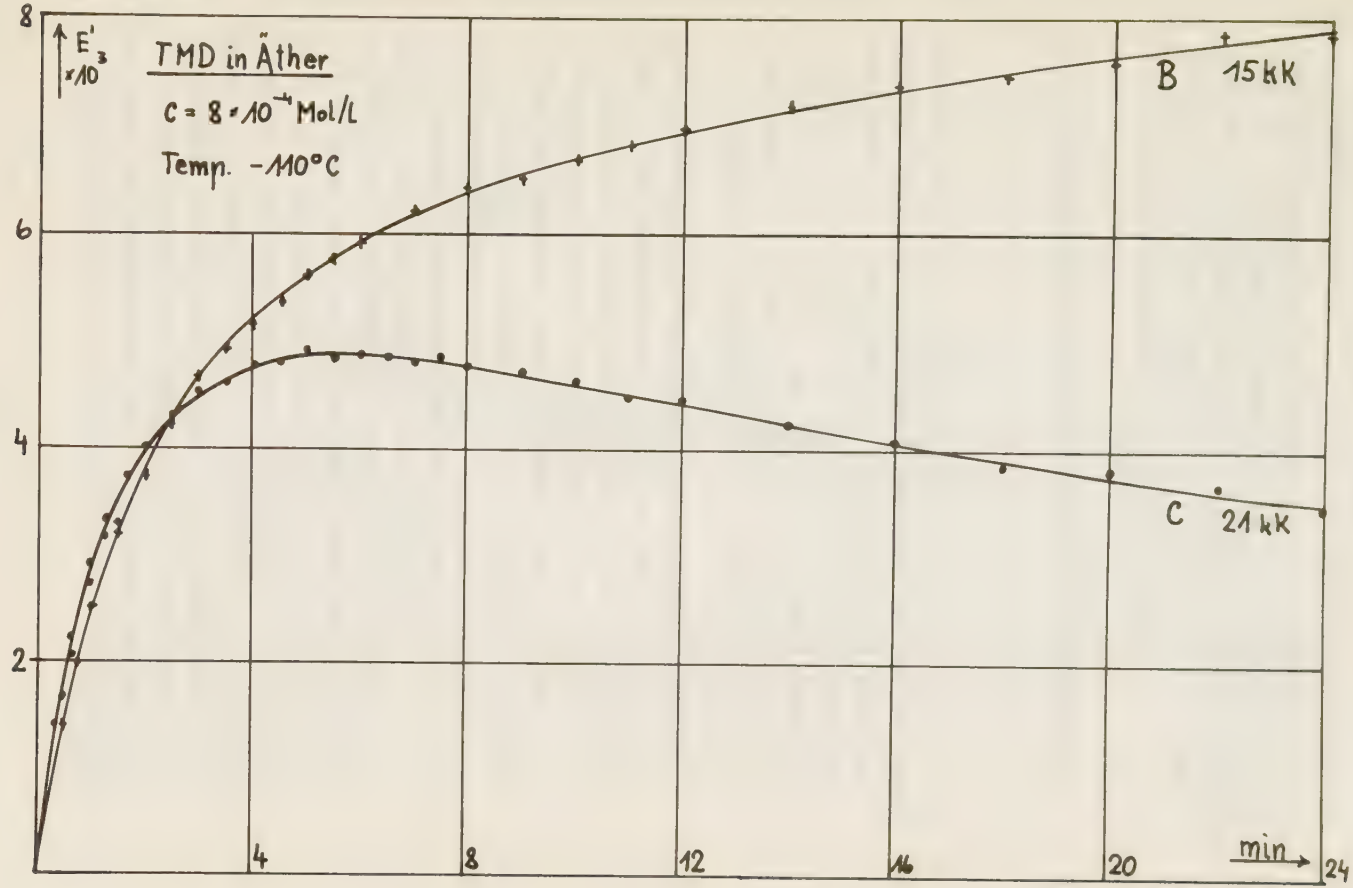

E'3 x10
TMD in Äther
c = 8 · 10⁻⁴ Mol/L
Temp. -110°C
B 15 kK
C 21 kK
8
6
4
2
4
8
12
16
20
min
24

Abb. 21a

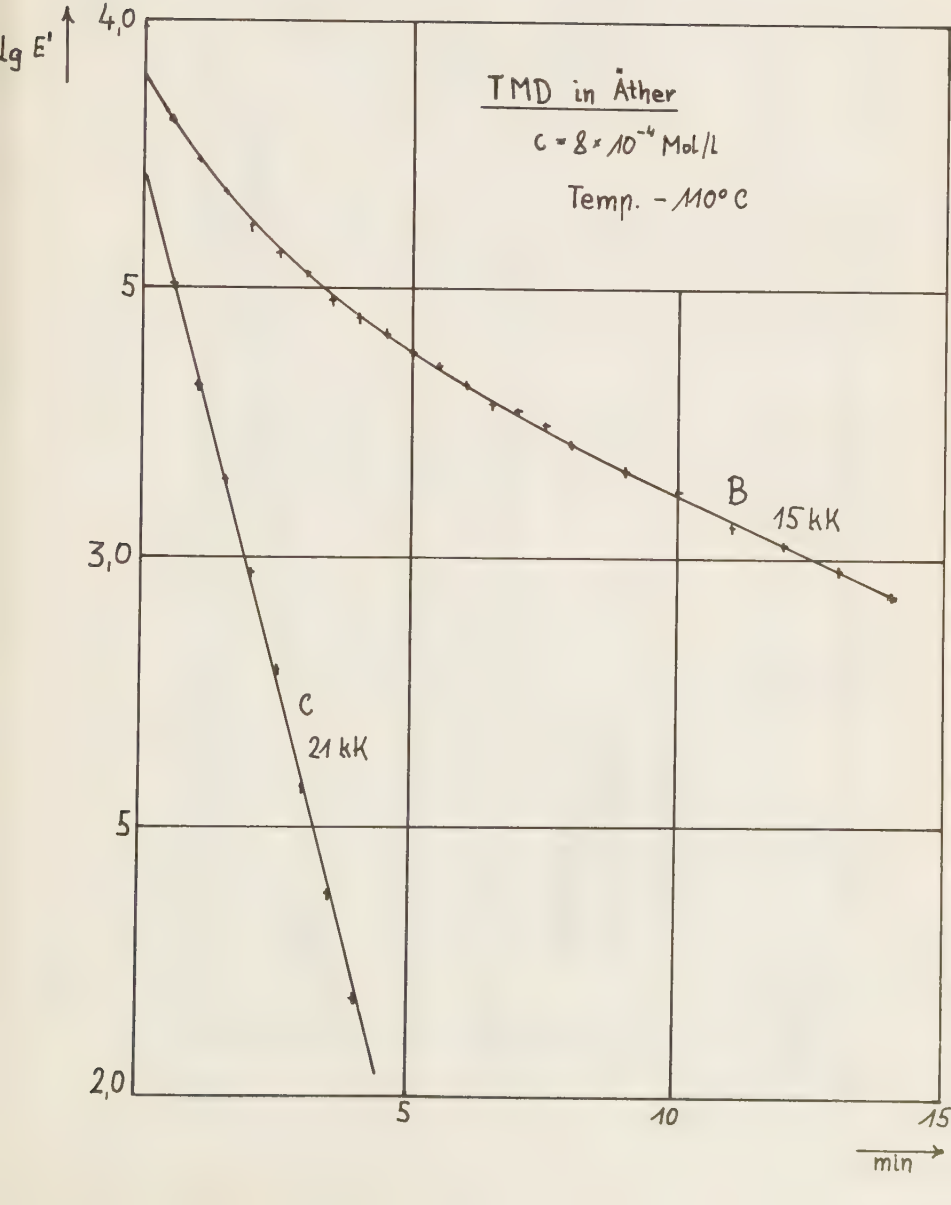

lg E'
4,0
5
3,0
5
2,0
TMD in Äther
c = 8 × 10⁻⁴ Mol/l
Temp. – 110° C
B
15 kK
C
21 kK
5
10
15
min

Abb. 22

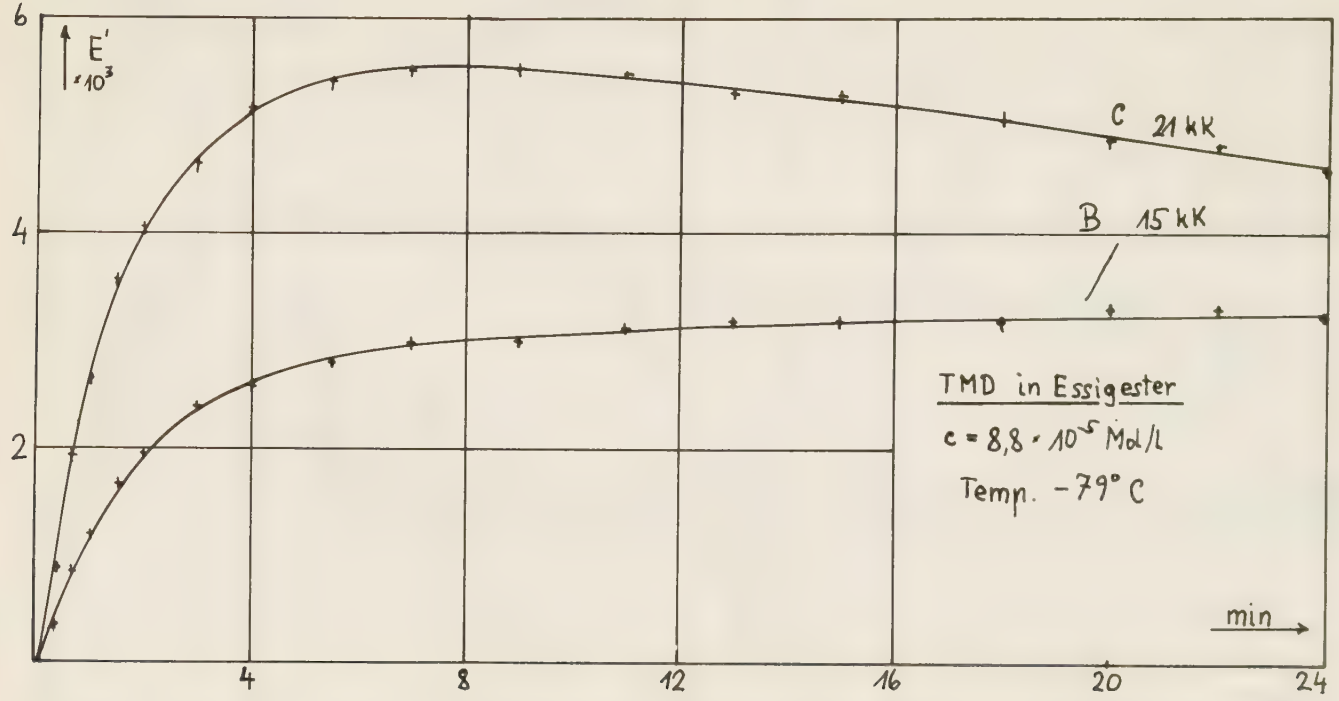
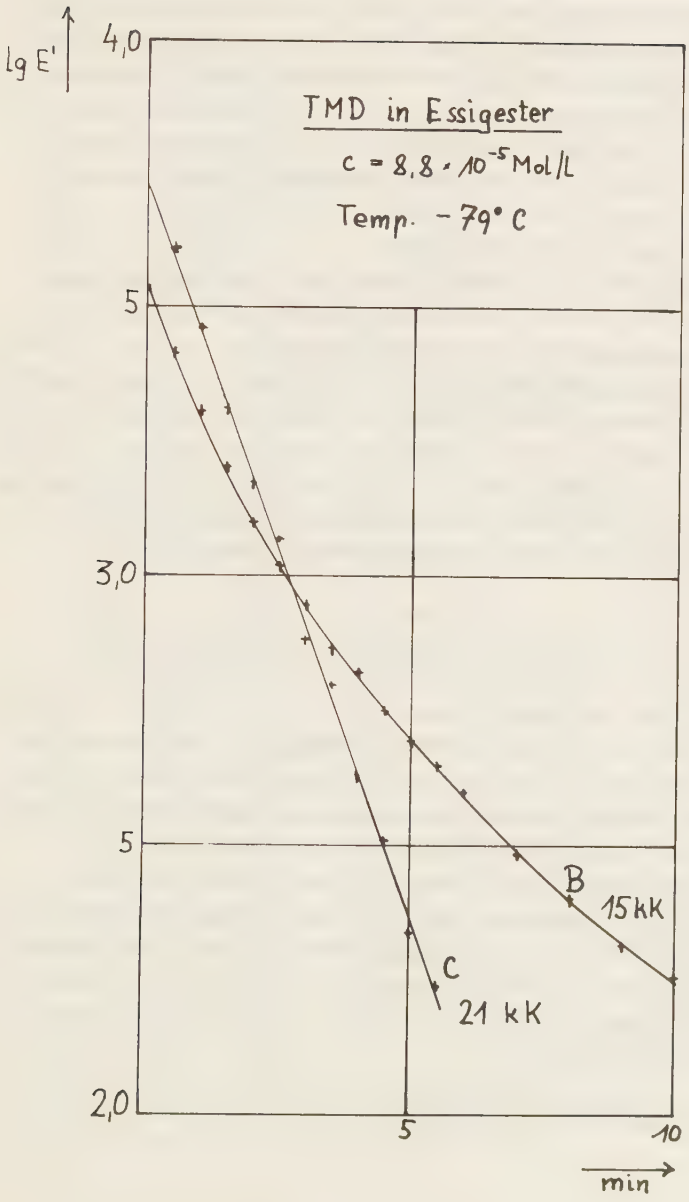

6
4
2
E'
·10³
C 21 kK
B 15 kK
TMD in Essigester
c = 8,8 · 10⁻⁵ Mol/l
Temp. −79° C
min
4
8
12
16
20
24

Abb. 22a


lg E'
4,0
5
3,0
5
2,0
TMD in Essigester
c = 8,8 · 10⁻⁵ Mol/L
Temp. – 79° C
B
15 kK
C
21 kK
5
10
min

temperatur stattgefunden hätte.

Man entnimmt aus der Extinktion der B-Bande, daß der Umwandlungsgrad größer ist, als in allen seither benutzten Lösungsmitteln. Eine Messung des Spektrums bei Raumtemperatur nach dem Wiederauftauen der Lösung zeigt, daß keinerlei irreversible Zersetzung eingetreten ist. Es macht sich hier günstig bemerkbar, daß nicht während des gesamten Abkühlens bestrahlt wurde, sondern nur in einem kleinen Temperaturintervall vor Erreichen der Meßtemperatur.

Für TMD in Triacetin (Abb. 24) ist das Spektrum ebenfalls nochmals angegeben, obwohl es früher[1] — allerdings bei höherer Temperatur — schon gemessen wurde. Es wurde entsprechend wie beim CHA nicht während der gesamten Abkühlperiode, sondern nur in einem kurzen Temperaturintervall bestrahlt. Die Messung der Lösung nach dem Wiederauftauen zeigt, daß auch hier, entsprechend den "schonenden Bestrahlungsbedingungen" keinerlei irreversible Zersetzung eingetreten ist.

3.2 Absorptionsspektrum der Formen (B+C)

Mit Hilfe der angeführten Fluoreszenzmessungen ist es möglich, aus der Fluoreszenzintensität die Konzentration der im Sättigungsgleichgewicht vorhandenen Form A zu bestimmen. Daraus kann dann natürlich auch die Konzentration an (B+C) ausgerechnet werden.

Die Fluoreszenzintensität zur Bestrahlungszeit $t = 0$ kann nicht gemessen werden, da ja sobald die Strahlung von der Hg-Lampe freigegeben wird, sofort der Umwandlungsprozeß einsetzt. Dadurch jedoch, daß die Umwandlung linear abläuft, kann sehr leicht auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert werden.

---

1) G. Bayer, Diss. Tbg. 1962

Abb. 23

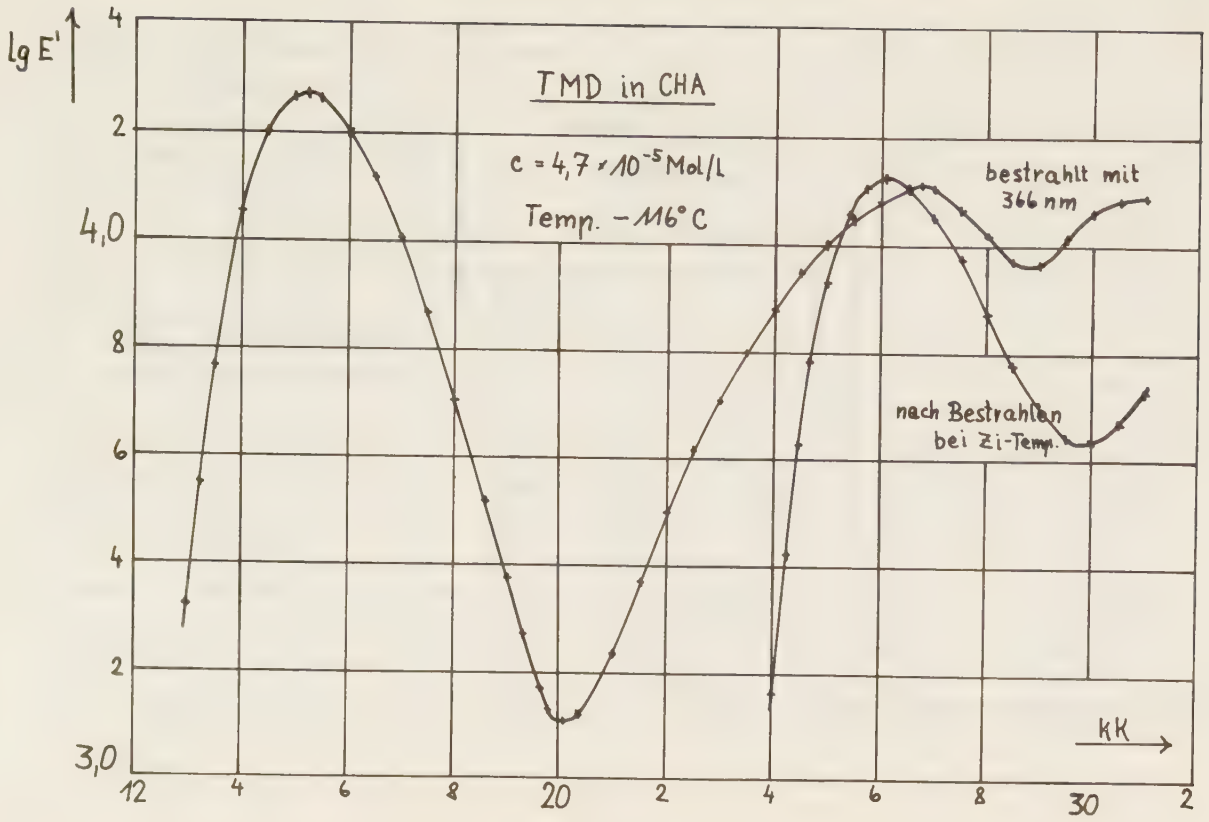
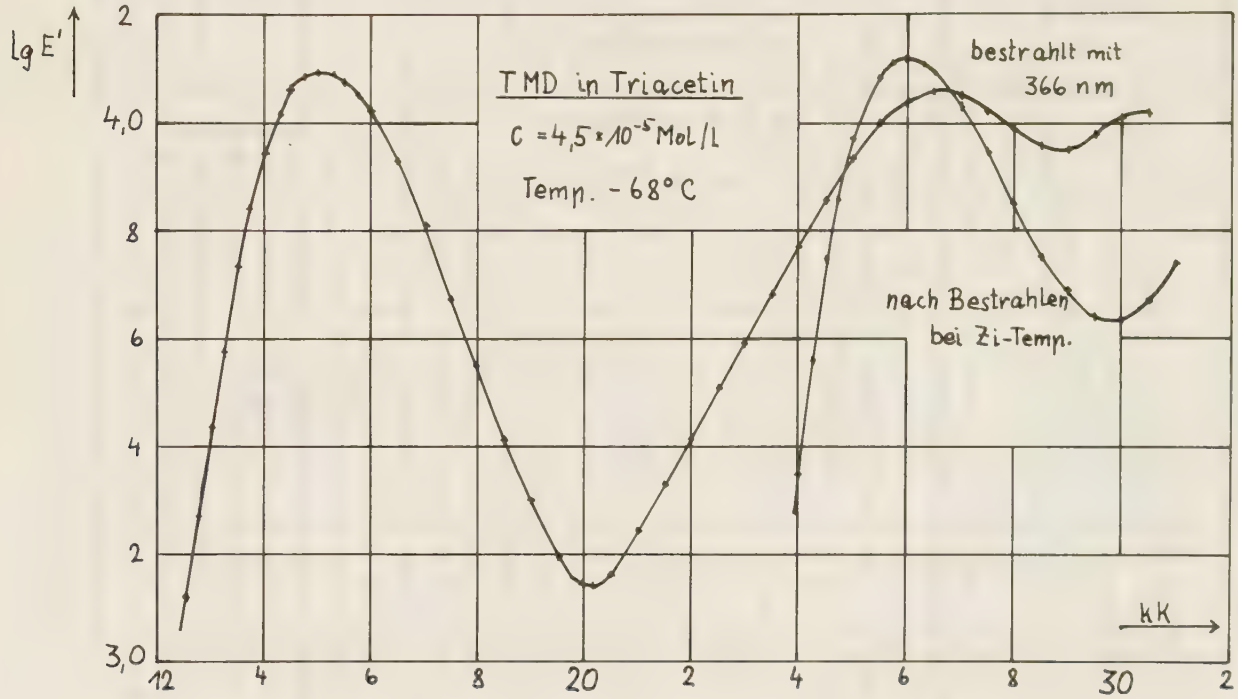

lg E'
TMD in CHA
c = 4,7 · 10⁻⁵ Mol/L
Temp. −116° C
bestrahlt mit 366 nm
nach Bestrahlen bei Zi-Temp.
KK
4
2
4,0
8
6
4
2
3,0
12
4
6
8
20
2
4
6
8
30
2

Abb. 24


lg E'
2
4,0
8
6
4
2
3,0
12
4
6
8
20
2
4
6
8
30
2
kK
TMD in Triacetin
C = 4,5 x 10⁻⁵ Mol/l
Temp. - 68° C
bestrahlt mit
366 nm
nach Bestrahlen
bei Zi-Temp.

Aus dem Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten zur Zeit t = 0 und t = x kann dann die jeweilige Konzentration an A sehr leicht ausgerechnet werden.

Aus dem Absorptionsspektrum können solche Konzentrationsbestimmungen nicht durchgeführt werden, da an der Stelle, wo A absorbiert, auch B und C absorbiert. Es ist also auch bisher nicht gelungen, das Absorptionsspektrum nur von B+C ohne A anzugeben.

Um dieses trotzdem zu ermitteln, haben wir in der Fluoreszenz- und in der Absorptionsküvette eine Lösung unter praktisch den gleichen Bedingungen bis zur Erreichung des Umwandlungsgleichgewichtes bestrahlt. Aus der dann noch verbleibenden Fluoreszenzintensität haben wir die Konzentration an A, bzw. (B+C) bestimmt.

Sodann haben wir das Absorptionsspektrum gemessen, das sich aus entstandenem (B+C), sowie nicht umgewandeltem A zusammensetzt. Das Absorptionsspektrum der reinen Form A ist bekannt. Dieses haben wir nun vom Gesamtspektrum, entsprechend der verbleibenden Konzentration an A, abgezogen.

Das so ermittelte Spektrum der reinen Formen (B+C) sowohl in Triacetin (Abb. 25) als auch in CHA ist in Abb. 26 angegeben.

In Triacetin beträgt unter den angegebenen Bedingungen die Konzentration an A noch 12,5 %, in CHA nur noch 5 %.

Die Sättigungskonzentration hängt natürlich außer vom Lösungsmittel auch noch etwas von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Bestrahlungsstärke usw. ab. Es ging uns hier auch mehr darum, diesen Weg prinzipiell anzudeuten.

Abb. 25

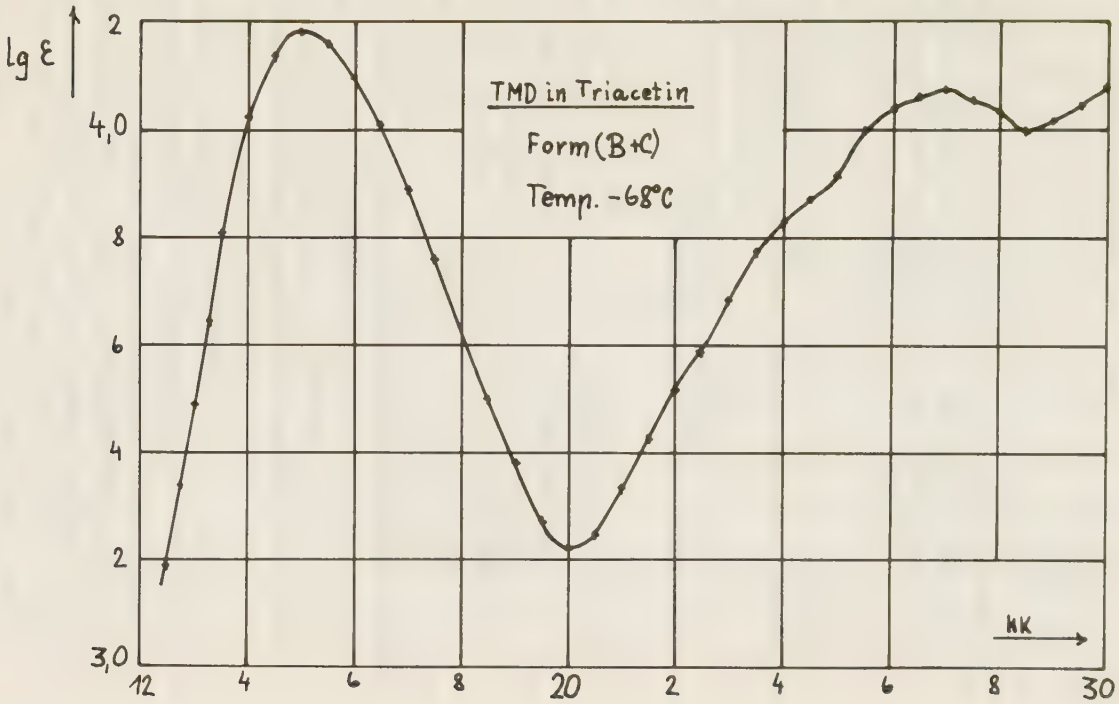
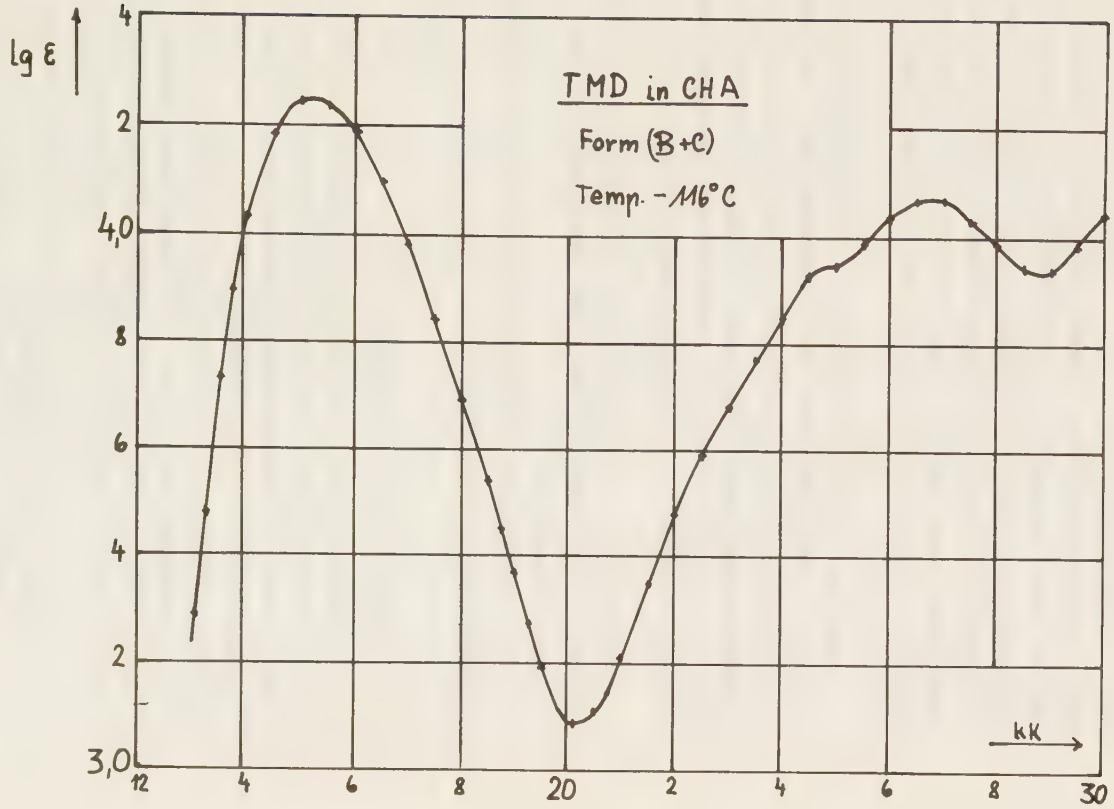

lg ε
2
4,0
8
6
4
2
3,0
TMD in Triacetin
Form (B+C)
Temp. -68°C
kK
12
4
6
8
20
2
4
6
8
30

Abb. 26


lg ε
4
2
4,0
8
6
4
2
3,0
TMD in CHA
Form (B+C)
Temp. -116°C
kK
12
4
6
8
20
2
4
6
8
30

4.0 EXPERIMENTELLE AUSFÜHRUNG

4.1 Apparativer Teil

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit dem im Institut gebauten Gerät ausgeführt. Als Küvette für die Fluoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen diente die von uns ebenfalls gebaute Tieftemperaturküvette. Sie hat sich dabei sehr bewährt. Zur Aussonderung der Hg-Linie bei 366 nm verwendeten wir ein Schott'sches Interferenzfilter.

Die Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen wurden in der Bayerschen Absorptionsküvette[1] am Zeiss-schen Spektralphotometer gemacht. Zur Bestrahlung der Lösungen in dieser Küvette wurde die Hg-Lampe St 41 mit Schott'schem UG 2-Filter in definierter Weise vor das Küvettenfenster der zu bestrahlenden Lösungen gebracht.

Die Fluoreszenzmessungen bei höheren Temperaturen wurden in der ebenfalls von uns gebauten heizbaren Küvette ausgeführt.

Zur Messung der Temperatur diente ein Cu- oder Fe-Konstantan-Thermoelement.

4.2 Reinigung der Substanzen

Das verwendete TMD haben wir zur Reinigung an neutralem Al_2O_3 (aktiv, Merck) in einer 40 cm langen Säule weitgehend unter Lichtausschluß chromatographiert. Als Lösungsmittel diente Essigester.

Das Triacetin[2] (Riedel-De Haën) wurde zur Reinigung in Äthanol bei -30 bis -50°C umkristallisiert (Fp +3,5°C). Zur Kühlung diente der im Institut vorhandene Kryostat. Bei der Filtration verwendeten wir eine

---

1) G. Bayer, Diss. Tbg. 1962

2) W.H. Perkin, J.L. Simonsen, J. Chem. Soc. (London) 87, 858 (1905)

Abb. 27

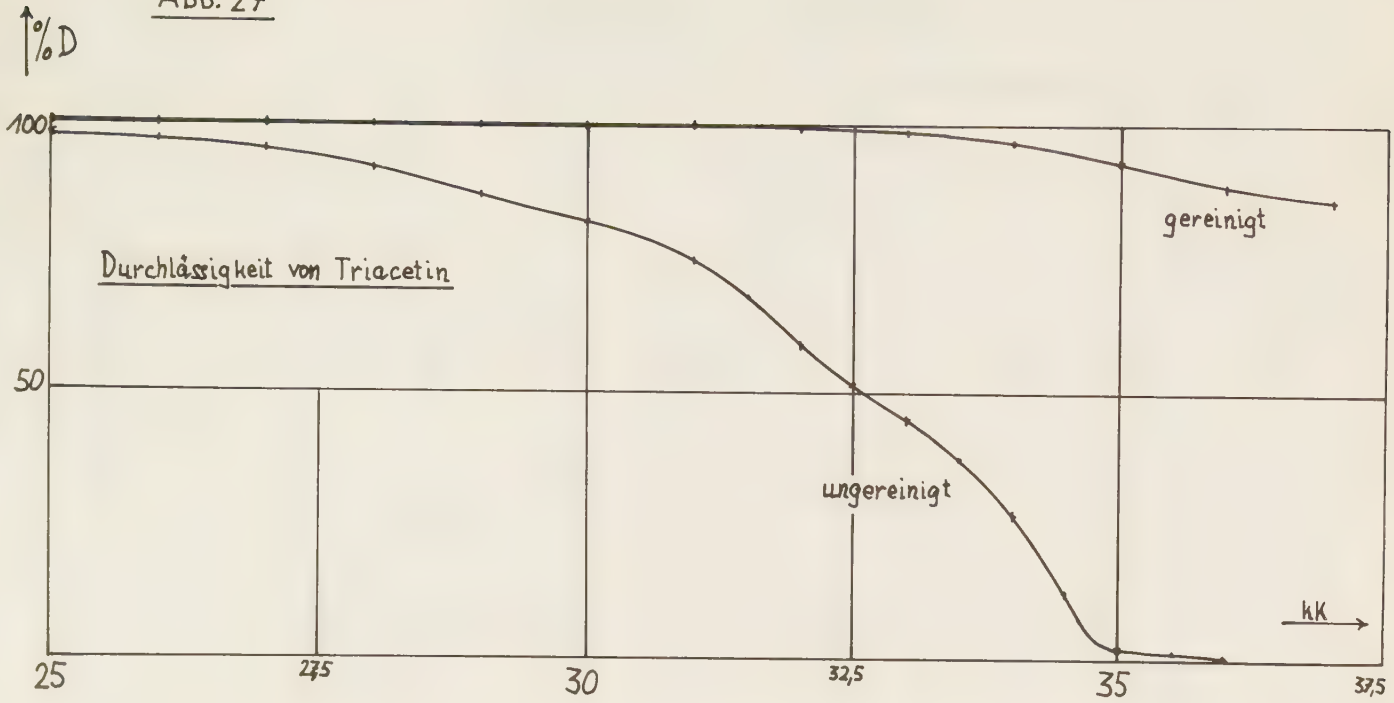
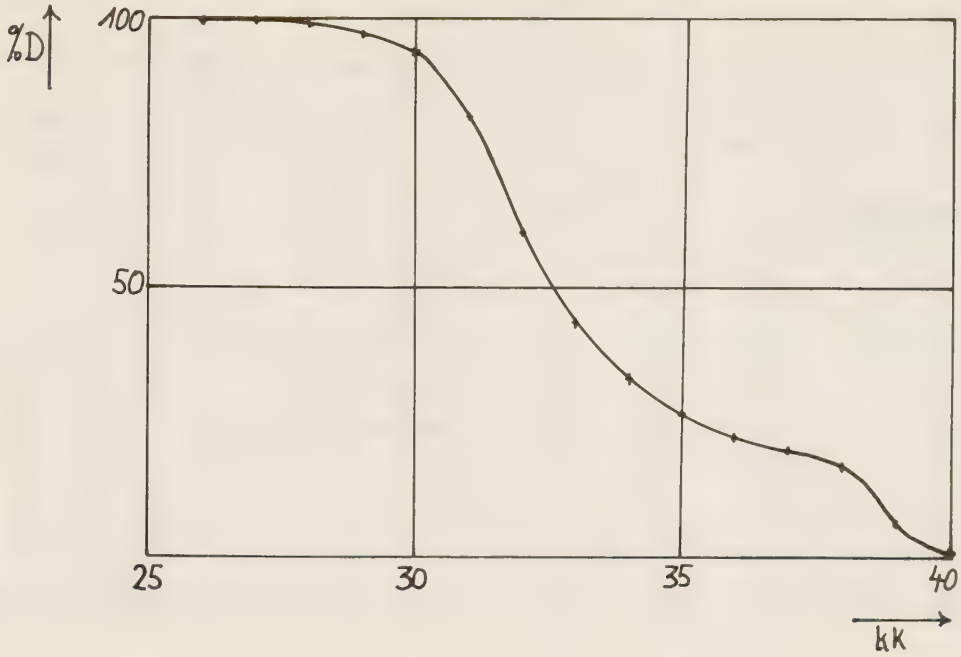

%D
100
50
Durchlässigkeit von Triacetin
gereinigt
ungereinigt
kK
25
27,5
30
32,5
35
37,5

Abb. 28

Durchlässigkeit von Cyclohexylacetat



Kühlnutsche durch deren Mantel die Kryostatenflüssigkeit durchgeleitet wurde. Wegen der geringen Kristallisationstendenz ist es recht mühsam, Impfkristalle zu bekommen. Das so gereinigte Triacetin wurde 2 mal im Ölvakuum bei 108°C destilliert. Durch die Siedekapillare leiteten wir gereinigten Stickstoff ein. Abb. 27 zeigt die Durchlässigkeit vor und nach der Reinigung gegen Wasser gemessen.

Das CHA stellten wir uns selbst her.[1] Dazu kocht man Cyclohexanol 2 Stunden mit Acetanhydrid. Es entsteht ein farbloses nach Amylacetat riechendes Öl. Das bei Normaldruck zwischen 165° bis 175° C aufgefangene Destillat wird mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Die ätherischen Auszüge werden mit Sodalösung gewaschen und alsdann getrocknet. Man destilliert vom Äther ab. Das als Rückstand verbleibende Öl wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Es geht bei 55°C über. Durch die Siedekapillare leitet man gereinigten Stickstoff ein (Abb. 28). Die Durchlässigkeit ist zwar noch nicht besonders gut, für unsere Zwecke reichte sie jedoch vollkommen aus.

Später bezogen wir das CHA von der Fluka (Schweiz). Es ging bei ca 30°C im Wasserstrahlvakuum ein starker Vorlauf über.

---

1) A. Baeyer, Ann. Chem. 278, 99 (1894)

Lebenslauf

Ich, Helmut Gustav Bach, wurde am 8. März 1935 als Sohn des Gustav Bach und seiner Ehefrau Luise, geb. Adam, in Sindelfingen geboren. Weitere Geschwister habe ich nicht. Mein Vater starb im Jahre 1937.

Nach vier Jahren Volksschule besuchte ich das Gymnasium Böblingen-Sindelfingen bis zur Reifeprüfung im Frühjahr 1954. Im Jahre 1944 wurden wir total fliegergeschädigt.

Mit dem Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1954 an der Technischen Hochschule in Stuttgart, wo ich am 9. November 1956 das Diplom-Vorexamen ablegte. In den Semesterferien arbeitete ich hauptsächlich bei Daimler-Benz in der Materialprüfungsanstalt.

Nach dem 6. Semester wechselte ich an die Universität Tübingen über, an der ich am 20. Dezember 1960 im Physikalisch-Chemischen Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Kortüm meine Diplomarbeit beendete.

Seit Januar 1961 arbeitete ich im gleichen Institut an meiner Dissertation. Daneben war ich Praktikumsassistent und verwaltete seit 1. Mai 1963 eine Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren in Stuttgart die Herren Professoren H. Batzer, H. Bredereck, Th. Förster, J. Goubeau, K. Hamann, J.E. Hiller, H. Kneser, W. Köster, R. Quack.

In Tübingen die Professoren H. Hellmann, G. Kortüm, G. Möllenstedt, Eu. Müller, G. Riek, W. Rüdorff.

Tübingen, den 25. Februar 1964 Helmut Bach